

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 7 月 2 2 日
Date of Application:

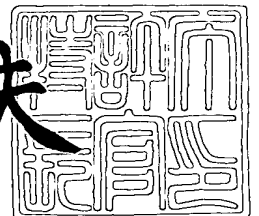
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 1 2 6 7 6
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 1 2 6 7 6]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 9 8 0 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 31-2331

【提出日】 平成14年 7月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 7/520
G03C 7/30

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 中平 真一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 吉田 和昭

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料及びカラー画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上にイエロー色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を、シート状に裁断し、像様露光を行なった後発色現像処理液中を搬送することにより発色現像処理を施す画像形成方法であり、かつ該発色現像液の温度が 43℃以上 60℃以下であり、該発色現像液による現像時間が 2.7 秒以下であり、該発色現像液中の該感光材料の搬送速度が線速度において 27.8 mm/秒以上であり、さらに該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層がハロゲン化銀 1 モルあたり 0.05 モル%以上、1 モル%以下の沃化銀を含有する塩化銀含有率が 90 モル%以上のハロゲン化銀粒子を含むことを特徴とするカラー画像形成方法。

【請求項 2】 支持体上にイエロー色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を、シート状に裁断し、像様露光を行なった後発色現像処理液中を搬送することにより発色現像処理を施す画像形成方法であり、かつ該発色現像液の温度が 43℃以上 60℃以下であり、該発色現像液による現像時間が 2.7 秒以下であり、該発色現像液中の該感光材料の搬送速度が線速度において 27.8 mm/秒以上であり、さらに該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層中に下記一般式 (I) で表される金属錯体から選ばれる少なくとも 1 種を含有した塩化銀含有率が 90 モル%以上のハロゲン化銀粒子を含むことを特徴とするカラー画像形成方法。

一般式 (I)



(一般式 (I) 中、 X^I は、ハロゲンイオンまたはシアン酸イオン以外の擬ハロゲンイオンを表し、 L^{II} は X^I とは異なる任意の配位子を表し、 n は、3、

4 または 5 を表し、 m は、 -4 から $+1$ までの整数を表す。)

【請求項 3】 ハロゲン化銀 1 モルあたり 0.05 モル%以上、 1 モル%以下の沃化銀を含有する塩化銀含有率が 90 モル%以上のハロゲン化銀粒子において、沃化銀局所含有率が最大となる部位がハロゲン化銀粒子の体積の 50% よりも外側に位置することを特徴とする請求項 1 に記載のカラー画像形成方法。

【請求項 4】 ハロゲン化銀 1 モルあたり 0.05 モル%以上、 1 モル%以下の沃化銀を含有する塩化銀含有率が 90 モル%以上のハロゲン化銀粒子が、青感性ハロゲン化銀乳剤であることを特徴とする請求項 1 または 3 に記載のカラー画像形成方法。

【請求項 5】 ハロゲン化銀 1 モルあたり 0.05 モル%以上、 1 モル%以下の沃化銀を含有する塩化銀含有率が 90 モル%以上のハロゲン化銀粒子が、さらに下記一般式 (I) で表される金属錯体から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項 1、3、4 のいずれかに記載のカラー画像形成方法。

一般式 (I)



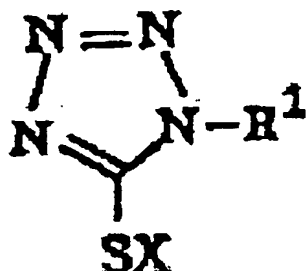
(一般式 (I) 中、 X^I は、ハロゲンイオンまたはシアン酸イオン以外の擬ハロゲンイオンを表し、 L^I は X^I とは異なる任意の配位子を表し、 n は、 3 、 4 または 5 を表し、 m は、 -4 から $+1$ までの整数を表す。)

【請求項 6】 ハロゲン化銀 1 モルあたり 0.05 モル%以上、 1 モル%以下の沃化銀を含有する塩化銀含有率が 90 モル%以上のハロゲン化銀を含む乳剤層が、さらに $1.0 \times 10^{-4} < M \cdot l < 2.5 \times 10^{-4}$ の関係を満たす量の下記一般式 (III) で表される化合物を含有することを特徴とする請求項 1、3、4、5 のいずれかに記載のカラー画像形成方法。ここで M は下記一般式 (III) で表される化合物の該乳剤層中のハロゲン化銀 1 モル当たりの総含有量 (モル) を表し、 l は該乳剤層中のハロゲン化銀の体積荷重平均球相当直径 (μm) を表す。

一般式 (III)

【化1】

一般式 (III)



(一般式 (III) 中、 R^1 はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表し、 X は水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基またはプレカーサーを表す。)

【請求項7】 ハロゲン化銀写真感光材料のハロゲン化銀の総塗布銀量が0.2 g/m²以上、0.48 g/m²以下であることを特徴とする請求項1、3、4、5のいずれかに記載のカラー画像形成方法。

【請求項8】 シート状に裁断された後に搬送ローラー対及び／またはベルトコンベアにより43℃以上60℃以下の一発色現像液中を27.8 mm/秒以上、100 mm/秒の線速度にて27秒以下の時間搬送されることにより画像が形成される高温搬送処理用ハロゲン化銀カラー写真感光材料であり、かつイエロー色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有し、さらに該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層がハロゲン化銀1モルあたり0.05モル%以上1モル%以下の沃化銀を含有する塩化銀含有率が90モル%以上のハロゲン化銀粒子を含むことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項9】 シート状に裁断された後に搬送ローラー対及び／またはベルトコンベアにより43℃以上60℃以下のカラー発色現像液内を27.8 mm/秒以上、100 mm/秒の線速度にて27秒以下の時間搬送されることにより画像が形成される高温搬送処理用ハロゲン化銀カラー写真感光材料であり、かつイエロ

一色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有し、さらに該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層が下記一般式 (I) で表される金属錯体から選ばれる少なくとも一種を含有した塩化銀含有率が 90 モル%以上のハロゲン化銀粒子を含むことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (I)



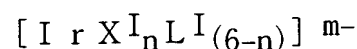
(一般式 (I) 中、 X^I は、ハロゲンイオンまたはシアン酸イオン以外の擬ハロゲンイオンを表し、 L^I は X^I とは異なる任意の配位子を表し、 n は、3、4 または 5 を表し、 m は、-4 から +1 までの整数を表す。)

【請求項 10】 ハロゲン化銀 1 モルあたり 0.05 モル%以上、1 モル%以下の沃化銀を含有する塩化銀含有率が 90 モル%以上のハロゲン化銀粒子において、沃化銀局所含有率が最大となる部位がハロゲン化銀粒子の体積の 50 % よりも外側に位置することを特徴とする請求項 8 に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 11】 ハロゲン化銀 1 モルあたり 0.05 モル%以上、1 モル%以下の沃化銀を含有する塩化銀含有率が 90 モル%以上のハロゲン化銀粒子が、青感性ハロゲン化銀乳剤であることを特徴とする請求項 8 または 10 に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 12】 前記ハロゲン化銀 1 モルあたり 0.05 モル%以上、1 モル%以下の沃化銀を含有する塩化銀含有率が 90 モル%以上のハロゲン化銀粒子が、さらに下記一般式 (I) で表される金属錯体から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項 8、10、11 のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (I)



(一般式 (I) 中、 X^I は、ハロゲンイオンまたはシアン酸イオン以外の擬ハ

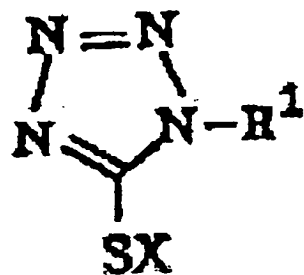
ロゲンイオンを表し、 L^I は X^I とは異なる任意の配位子を表し、 n は、3、4 または 5 を表し、 m は、 -4 から $+1$ までの整数を表す。)

【請求項 13】 前記ハロゲン化銀 1 モルあたり 0.05 モル%以上、1 モル%以下の沃化銀を含有する塩化銀含有率が 90 モル%以上のハロゲン化銀を含む乳剤層が、さらに $1.0 \times 10^{-4} < M \cdot l < 2.5 \times 10^{-4}$ の関係を満たす量の下記一般式 (III) で表される化合物を含有することを特徴とする請求項 8、10、11、12 のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。ここで M は下記一般式 (III) で表される化合物の該乳剤層中のハロゲン化銀 1 モル当たりの総含有量 (モル) を表し、 l は該乳剤層中のハロゲン化銀の体積荷重平均球相当直径 (μm) を表す。

一般式 (III)

【化 2】

一般式 (III)



(一般式 (III) 中、 R^1 はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表し、 X は水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基またはプレカーサーを表す。)

【請求項 14】 ハロゲン化銀写真感光材料のハロゲン化銀の総塗布銀量が 0.2 g/m² 以上、0.48 g/m² 以下であることを特徴とする請求項 8、10、11、12、13 のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料を用いた画像形成方法およびハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。詳しくは迅速処理を行う際に発生する圧力増感筋が低減されたハロゲン化銀カラー写真感光材料を用いた画像形成方法およびハロゲン化銀写真カラー感光材料に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、カラー印画紙を用いたカラープリント分野においてもデジタル化の浸透は目覚しく、例えばレーザー走査露光によるデジタル露光方式は、従来から行われている処理済みのカラーネガフィルムからカラープリンターで直接焼付けを行うアナログ露光方式に比べ、飛躍的な普及率の伸びを示している。このようなデジタル露光方式は、画像処理を行うことで高画質が得られる特徴があり、カラー印画紙を用いたカラープリントの品質向上に果たす役割は極めて大きい。また、デジタルカメラの急速な普及に伴って、これらの電子記録媒体から簡易に高画質なカラープリントが得られることも重要な要素であり、これらが更に飛躍的な普及をもたらすと考えられる。

【 0 0 0 3 】

一方、カラープリント方式としては、インクジェット方式、昇華型感熱転写方式、カラー静電写真方式等の技術がそれぞれ進歩し、写真画質を謳うなど、カラープリント方式として認知されつつある。これらの中でカラー印画紙を用いたデジタル露光方式の特徴は、高画質、高生産性、そして画像の高堅牢性にあり、これらの特徴を更に伸ばし、より高品質の写真をより簡単にしかもより安価に提供することが望まれている。特に、店頭でデジタルカメラの記録媒体を受け取り、数分程度の短時間内に高画質プリントを仕上げその場で顧客に仕上がりプリントを渡せる迅速仕上げサービス、いわゆるカラープリントのワンストップサービスができるようになれば、カラー印画紙を用いたカラープリントの優位性は益々高まる。また、カラー印画紙の迅速処理性を高めれば、より小型安価でありながら生産性の高いプリント機器が使用できるので、カラープリントのワンストップサービスが益々普及することが期待できる。これらの点から、とりわけカラー印画紙の迅速処理性を高めることが望まれている。またカラープリントの迅速処理性

を高めて現像時間を短縮すれば、カラー印画紙の処理液中通過時間も短くなるので、カラー印画紙の搬送速度が同じであれば処理液槽の小型化につながる。カラー印画紙以外のカラープリント方式に対抗する為には機器の小型化は重要であり、この観点からもカラー印画紙の迅速処理性を高めることは重要となる。

【0004】

カラー印画紙を用いたカラープリントのワンストップサービスを可能にするには、露光時間の短縮、露光してから処理開始するまでのいわゆる潜像時間の短縮、処理から乾燥までの時間の短縮等の様々な観点からの検討が必要であり、従来からもそれぞれの観点で提案されてきた。これらの中で、1枚のプリントの露光に要する時間は他に比べて非常に短く、店頭で使用する通常のプリンター能力の場合、殆んど問題にならない。潜像時間は、プリンターで極力短くする設計が行なわれている。また、処理から乾燥までの時間を短くすることも行なわれており、処理液組成や処理温度、処理液の攪拌条件や感光材料のしごき（スクイーズ）、乾燥方法の工夫等によって、迅速処理を行う提案がなされている。

【0005】

一方、カラー印画紙の使用形態としては、ロール状のカラー印画紙をロールのまま露光、処理し、処理後に裁断するいわゆるロール搬送方式に加え、最近では露光前に印画紙を1枚のプリントサイズのシート状に裁断し、シート状の印画紙を露光、処理するシート搬送方式を採用したカラープリントシステムが実用化されている。ロール搬送方式ではプリントとプリントの間にその境界を明示する為のコマ情報を形成する必要があるため、その部分の印画紙が無駄となりまた廃材を生じるという点で好ましくないが、シート搬送方式はこれらの問題が解決されるというメリットがある。しかしながらシート搬送方式は搬送ローラー対で印画紙を挟みながら搬送させるなどの必要があるため、そのローラー対の圧力が画像形成部に被りや増減感筋（増感的に濃度が高くなる筋状むらと減感的に濃度が低くなる筋状むら）などの画像欠陥を与える場合がある。本発明者らが検討した結果、特に処理液中の露光後の印画紙に圧力が加えられた場合の増感筋が、迅速処理のために搬送速度を上げるほど、また露光後現像開始までの時間が短くなるほどより顕著になることが分かった。また、この増感筋は、処理温度が比較的高く

短時間で現像を行えるような高活性の現像液を用いた場合により増幅され特に問題となることが分かった。またこの増感筋は、製造直後の感光材料よりも、製造後未露光状態で保存した後の感光材料を用いた場合により顕著になることが分かった。従って、シート搬送方式でカラー印画紙を迅速処理した場合により顕著となる圧力増感筋の改良技術の開発が望まれており、さらには製造直後のみならず感光材料の保存後においても圧力増感筋が改良できる技術の開発が望まれていた。

【 0 0 0 6 】

カラー印画紙に用いられるハロゲン化銀乳剤は、迅速処理性の要請から、塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤が用いられている。この塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤に様々な金属錯体を含有させることが開示されている。塩化銀乳剤の高照度不軌を改良し、高照度でも硬調な階調を得るために I r 錯体をドーピングすることが知られている。例えば特公平 7 - 3 4 1 0 3 号には臭化銀含有率の高い局在相を設けて、そこに I r 錯体をドーピングすることで、潜像増感の問題は解決することが開示されている。米国特許第 4, 9 3 3, 2 7 2 号には、NOあるいは NS をリガンドに含む金属錯体を含有させることで、低照度不軌が低減できることが開示されている。米国特許第 5, 3 6 0, 7 1 2 号、同第 5, 4 5 7, 0 2 1 号および同第 5, 4 6 2, 8 4 9 号には、特定の有機配位子をリガンドに含む金属錯体を含有させることで、相反則不軌が低減できることが開示されている。米国特許第 5, 3 7 2, 9 2 6 号、同第 5, 2 5 5, 6 3 0 号、同第 5, 2 5 5, 4 5 1 号、同第 5, 5 9 7, 6 8 6 号、同第 5, 4 8 0, 7 7 1 号、同第 5, 4 7 4, 8 8 8 号、同第 5, 5 0 0, 3 3 5 号、同第 5, 7 8 3, 3 7 3 号および同第 5, 7 8 3, 3 7 8 号には、I r 錯体や NO をリガンドに含む金属錯体等の組合せで高塩化銀乳剤の相反則特性等の性能が改良できることが開示されている。特開 2 0 0 0 - 2 5 0 1 5 6 号、同 2 0 0 1 - 9 2 0 6 6 号および同 2 0 0 2 - 3 1 8 6 6 号には、I r 錯体と R h 錯体等の併用で露光後の潜像安定性に優れた乳剤技術が開示されている。

【 0 0 0 7 】

特開昭 5 8 - 9 5 7 3 6 号、同 5 8 - 1 0 8 5 3 3 号、同 6 0 - 2 2 2 8 4 4

合号、同60-222845号、同62-253143号、同62-253144号、同62-253166号、同62-254139号、同63-46440号、同63-46441号、同63-89840号、米国特許第4,820,624号、同第4,865,962号、同第5,399,475号、同第5,284,743号等には、塩化銀含有率の高い乳剤に様々な形態で臭化銀含有率の高い相を局在含有させることで高感度が得られることが開示されている。

【0008】

米国特許第5,726,005号および同第5,736,310号には、高塩化銀乳剤の亜表面に濃度極大を有するIを含有した乳剤によって、高感度で高照度不軌の少ない乳剤が得られることが開示されている。欧州特許EP0,928,988A号の実施例には、粒子形成の93%時点でIバンドを形成した粒子に特定の化合物を含有させることで、相反則不軌、露光時の温度依存性や圧力性に優れた乳剤が得られることが開示されている。

【0009】

特開平10-123658号、同11-282114号には、特定のジスルフィド化合物と化学増感条件の規定されたヨウ塩化銀粒子を含みかつ特定のメルカプト化合物もしくは金属化合物を有する写真乳剤によって、現像液中でカラーペーパー上に圧力が加えられた場合に生じる圧力被りが改善されることが開示されている。

【0010】

しかしながら、これらの公知技術にはシート状のカラー印画紙を高速搬送しつつ28秒以内の短時間で発色現像を行った場合の、露光後の圧力による増感筋の改良については論じられていない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、シート状カラーハロゲン化銀写真感光材料を露光後高速で搬送しつつ高温短時間現像を行う際に特に発現する感光材料の露光後の圧力増感筋を解決することである。具体的にはハロゲン化銀写真感光材料の搬送速度が27.8mm/秒以上であり、現像時間が27秒以下であり、発色現像液の温度が4

3℃以上、60℃以下であるような場合に特に顕著となる感光材料の露光後の圧力増感筋を解決することである。また本発明のさらなる課題は製造直後のみならず感光材料の保存後においても、この圧力増感筋が低減できる技術を開発することである。

【0012】

【課題を解決する為の手段】

本発明は以下により達成された。

(1) 支持体上にイエロー色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を、シート状に裁断し、像様露光を行なった後発色現像処理液中を搬送することにより発色現像処理を施す画像形成方法であり、かつ該発色現像液の温度が43℃以上60℃以下であり、該発色現像液による現像時間が27秒以下であり、該発色現像液中の該感光材料の搬送速度が線速度において27.8mm/秒以上であり、さらに該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層がハロゲン化銀1モルあたり0.05モル%以上、1モル%以下の沃化銀を含有する塩化銀含有率が90モル%以上のハロゲン化銀粒子を含むことを特徴とするカラー画像形成方法。

【0013】

(2) 支持体上にイエロー色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を、シート状に裁断し、像様露光を行なった後発色現像処理液中を搬送することにより発色現像処理を施す画像形成方法であり、かつ該発色現像液の温度が43℃以上60℃以下であり、該発色現像液による現像時間が27秒以下であり、該発色現像液中の該感光材料の搬送速度が線速度において27.8mm/秒以上であり、さらに該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層中に下記一般式(I)で表される金属錯体から選ばれる少なくとも1種を含有した塩化銀含有率が90モル%以上のハロゲン化

銀粒子を含むことを特徴とするカラー画像形成方法。

一般式 (I)



(一般式 (I) 中、 X^I は、ハロゲンイオンまたはシアン酸イオン以外の擬ハロゲンイオンを表し、 L^I は X^I とは異なる任意の配位子を表し、 n は、3、4 または 5 を表し、 m は、-4 から +1 までの整数を表す。)

【0014】

(3) ハロゲン化銀 1 モルあたり 0.05 モル%以上、1 モル%以下の沃化銀を含有する塩化銀含有率が 90 モル%以上のハロゲン化銀粒子において、沃化銀局所含有率が最大となる部位がハロゲン化銀粒子の体積の 50 % よりも外側に位置することを特徴とする上記 1 に記載のカラー画像形成方法。

【0015】

(4) ハロゲン化銀 1 モルあたり 0.05 モル%以上、1 モル%以下の沃化銀を含有する塩化銀含有率が 90 モル%以上のハロゲン化銀粒子が、青感性ハロゲン化銀乳剤であることを特徴とする上記 1 または 3 に記載のカラー画像形成方法。

【0016】

(5) ハロゲン化銀 1 モルあたり 0.05 モル%以上、1 モル%以下の沃化銀を含有する塩化銀含有率が 90 モル%以上のハロゲン化銀粒子が、さらに下記一般式 (I) で表される金属錯体から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする上記 1、3、4 のいずれかに記載のカラー画像形成方法。

一般式 (I)



(一般式 (I) 中、 X^I は、ハロゲンイオンまたはシアン酸イオン以外の擬ハロゲンイオンを表し、 L^I は X^I とは異なる任意の配位子を表し、 n は、3、4 または 5 を表し、 m は、-4 から +1 までの整数を表す。)

【0017】

(6) ハロゲン化銀 1 モルあたり 0.05 モル%以上、1 モル%以下の沃化銀を含有する塩化銀含有率が 90 モル%以上のハロゲン化銀を含む乳剤層が、さらに $1.0 \times 10^{-4} < M \cdot l < 2.5 \times 10^{-4}$ の関係を満たす量の下記一般式 (III) で表され

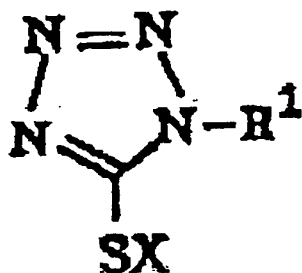
る化合物を含有することを特徴とする上記 1、3、4、5 のいずれかに記載のカラー画像形成方法。ここで M は下記一般式 (III) で表される化合物の該乳剤層中のハロゲン化銀 1 モル当たりの総含有量 (モル) を表し、 l は該乳剤層中のハロゲン化銀の体積荷重平均球相当直径 (μm) を表す。

一般式 (III)

【0018】

【化 3】

一般式 (III)



【0019】

一般式 (III) において、 R^1 はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表し、X は水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基またはプレカーサーを表す。

【0020】

(7) ハロゲン化銀写真感光材料のハロゲン化銀の総塗布銀量が 0.2 g/m^2 以上、 0.48 g/m^2 以下であることを特徴とする上記 1、3、4、5 のいずれかに記載のカラー画像形成方法。

【0021】

(8) シート状に裁断された後に搬送ローラー対及び／またはベルトコンベアにより 43°C 以上 60°C 以下の一発色現像液中を 27.8 mm/秒 以上、 100 mm/秒 の線速度にて 27 秒以下の時間搬送されることにより画像が形成される高温搬送処理用ハロゲン化銀カラー写真感光材料であり、かつイエロー色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳

剤層、シアン色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有し、さらに該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層がハロゲン化銀 1 モルあたり 0.05 モル%以上 1 モル%以下の沃化銀を含有する塩化銀含有率が 90 モル%以上のハロゲン化銀粒子を含むことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0022】

(9) シート状に裁断された後に搬送ローラー対及び／またはベルトコンベアにより 43℃以上 60℃以下のカラー発色現像液内を 27.8 mm/秒以上、100 mm/秒の線速度にて 27 秒以下の時間搬送されることにより画像が形成される高温搬送処理用ハロゲン化銀カラー写真感光材料であり、かつイエロー色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カップラー含有ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層のそれぞれ少なくとも一層ずつからなる写真構成層を有し、さらに該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層が下記一般式 (I) で表される金属錯体から選ばれる少なくとも一種を含有した塩化銀含有率が 90 モル%以上のハロゲン化銀粒子を含むことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (I)



(一般式 (I) 中、 X^I は、ハロゲンイオンまたはシアン酸イオン以外の擬ハロゲンイオンを表し、 L^I は X^I とは異なる任意の配位子を表し、 n は、3、4または5を表し、 m は、-4 から +1 までの整数を表す。)

【0023】

(10) ハロゲン化銀 1 モルあたり 0.05 モル%以上、1 モル%以下の沃化銀を含有する塩化銀含有率が 90 モル%以上のハロゲン化銀粒子において、沃化銀局所含有率が最大となる部位がハロゲン化銀粒子の体積の 50 % よりも外側に位置することを特徴とする上記 8 に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0024】

(11) ハロゲン化銀 1 モルあたり 0.05 モル%以上、1 モル%以下の沃化銀を含有する塩化銀含有率が 90 モル%以上のハロゲン化銀粒子が、青感性ハロゲ

ン化銀乳剤であることを特徴とする上記 8 または 10 に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0025】

(12) 前記ハロゲン化銀 1 モルあたり 0.05 モル%以上、1 モル%以下の沃化銀を含有する塩化銀含有率が 90 モル%以上のハロゲン化銀粒子が、さらに下記一般式 (I) で表される金属錯体から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする上記 8、10、11 のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式 (I)



(一般式 (I) 中、 X^I は、ハロゲンイオンまたはシアン酸イオン以外の擬ハロゲンイオンを表し、 L^I は X^I とは異なる任意の配位子を表し、 n は、3、4 または 5 を表し、 m は、-4 から +1 までの整数を表す。)

【0026】

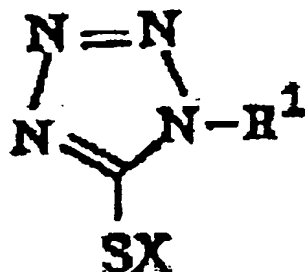
(13) 前記ハロゲン化銀 1 モルあたり 0.05 モル%以上、1 モル%以下の沃化銀を含有する塩化銀含有率が 90 モル%以上のハロゲン化銀を含む乳剤層が、さらに $1.0 \times 10^{-4} < M \cdot l < 2.5 \times 10^{-4}$ の関係を満たす量の下記一般式 (III) で表される化合物を含有することを特徴とする上記 8、10、11、12 のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。ここで M は下記一般式 (III) で表される化合物の該乳剤層中のハロゲン化銀 1 モル当たりの総含有量 (モル) を表し、 l は該乳剤層中のハロゲン化銀の体積荷重平均球相当直径 (μm) を表す。

一般式 (III)

【0027】

【化 4】

一般式 (III)



【0028】

一般式 (III) において、 R^1 はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表し、 X は水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基またはプレカーサーを表す。

(14) ハロゲン化銀写真感光材料のハロゲン化銀の総塗布銀量が 0.2 g/m^2 以上、 0.48 g/m^2 以下であることを特徴とする上記 8、10、11、12、13 のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0029】

【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳しく説明する。

本発明で好ましく用いられる下記一般式 (I) で表される金属錯体について説明する。

一般式 (I)



一般式 (I) において、 X^I は、ハロゲンイオンまたはシアン酸イオン以外の擬ハロゲンイオンを表し、 L^I は X^I とは異なる任意の配位子を表し、 n は、3、4または5を表し、 m は、 -4 から $+1$ までの整数を表す。

ここで、3～5個の X^I は互いに同一でも異なってもよく、また L^I が複数存在する場合、複数の L^I は互いに同一でも異なってもよい。

上記 X^I における擬ハロゲン（ハロゲノイド）イオンとは、ハロゲンイオン

に似た性質を有するイオンのことであり、例えば、シアン化物イオン (CN^-)、チオシアン酸イオン (SCN^-)、セレノシアン酸イオン (SeCN^-)、テルロシアン酸イオン (TeCN^-)、アジドジチオ炭酸イオン (SCSN_3^-)、イソシアン酸イオン (CNO^-)、雷酸イオン (ONC^-)、アジ化物イオン (N_3^-) 等が挙げられるが、シアン酸イオン (OCN^-) は除く。

X^{I} として好ましくはフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、シアン化物イオン、イソシアン酸イオン、チオシアン酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、または、アジ化物イオンであり、中でも塩化物イオン、および臭化物イオンであることが特に好ましい。 L^{I} には特に制限はなく、無機化合物であっても有機化合物であってもよく、電荷を持っていたりも無電荷であってもよいが、無電荷の無機化合物または有機化合物であることが好ましい。

【0030】

一般式 (I) の金属錯体の中でも、下記一般式 (IA) で表される金属錯体が好ましい。

一般式 (IA)



一般式 (I) において、 X^{IA} は、ハロゲンイオンまたはシアン酸イオン以外の擬ハロゲンイオンを表し、 L^{IA} は、 X^{IA} とは異なる任意の無機配位子を表し、 n は、3、4 または 5 を表し、 m は、-4 から +1 までの整数を表す。

X^{IA} は一般式 (I) の X^{I} と同義であり、好ましい範囲も同じである。 L^{IA} として好ましくは水、 OCN 、アンモニア、ホスフィン、カルボニルであり、特に水であることが好ましい。

ここで、3～5 個の X^{IA} は互いに同一でも異なってもよく、また L^{IA} が複数存在する場合、複数の L^{IA} は互いに同一でも異なってもよい。

【0031】

一般式 (I) で表される金属錯体の中でも、下記一般式 (IB) で表される金属錯体が更に好ましい。

一般式 (IB)



一般式 (I) において、 X^{IB} は、ハロゲンイオンまたはシアン酸イオン以外の擬ハロゲンイオンを表し、 L^{IB} は、鎖式または環式の炭化水素を母体構造とするか、またはその母体構造の一部の炭素または水素原子が他の原子または原子団に置き換えられた配位子を表し、 n は、3、4または5を表し、 m は、-4から+1までの整数を表す。

X^{IB} は、一般式 (I) の X^I と同義であり、好ましい範囲も同じである。 L^{IB} は、鎖式または環式の炭化水素を母体構造とするか、またはその母体構造の一部の炭素または水素原子が他の原子または原子団に置き換えられた配位子を表すが、シアン化物イオンは含めない。 L^{IB} は複素環化合物が好ましい。

より好ましくは5員環化合物を配位子とする錯体であり、5員環化合物の中でも少なくとも1つの窒素原子と少なくとも1つの硫黄原子を5員環骨格の中に含有する化合物であることがさらに好ましい。

ここで、3～5個の X^{IB} は互いに同一でも異なってもよく、また L^{IB} が複数存在する場合、複数の L^{IB} は互いに同一でも異なってもよい。

【0032】

一般式 (IB) で表される金属錯体の中でも、下記一般式 (IC) で表される金属錯体が更に好ましい。

一般式 (IC)



X^{IC} は、ハロゲンイオンまたはシアン酸イオン以外の擬ハロゲンイオンを表す。 L^{IC} は、5員環配位子で、環骨格中に少なくとも1つの窒素原子と少なくとも1つの硫黄原子を含有する。環骨格中の炭素原子上に任意の置換基を持ってよい。 n は、3、4または5を表し、 m は、-4から+1までの整数を表す。

X^{IC} は一般式 (I) の X^I と同義であり、好ましい範囲も同じである。 L^{IC} 中の環骨格中の炭素原子上の置換基としては、 n -プロピル基より小さな体積を持つ置換基であることが好ましい。置換基としてメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、シアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、ホルミル基、チオホルミル基、ヒドロキシ基、メル

カプト基、アミノ基、ヒドラジノ基、アジド基、ニトロ基、ニトロソ基、ヒドロキシアミノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基が好ましい。

ここで、3～5個の X^{IC} は互いに同一でも異なってもよく、また L^{IC} が複数存在する場合、複数の L^{IC} は互いに同一でも異なってもよい。

【0033】

一般式 (IC) の金属錯体の中でも、下記一般式 (ID) で表される金属錯体が更に好ましい。

一般式 (ID)



ここに、 X^{ID} は、ハロゲンイオンまたはシアン酸イオン以外の擬ハロゲンイオンを表し、 L^{ID} は、5員環配位子で、環骨格中に少なくとも2つの窒素原子と少なくとも1つの硫黄原子を含有する。環骨格中の炭素原子上に任意の置換基を持ってよい。を表し、 n は、3、4または5を表し、 m は、-4から+1までの整数を表す。

【0034】

X^{ID} は一般式 (I) の X^I と同義であり、好ましい範囲も同じである。 L^{ID} として好ましくはチアジアゾールを骨格とする化合物であり、化合物中の炭素原子には水素以外の置換基が結合することが好ましい。置換基として好ましくはハロゲン(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、メトキシ基、エトキシ基、カルボキシ基、メトキシカルボキシ基、アシル基、アセチル基、クロロホルミル基、メルカプト基、メチルチオ基、チオホルミル基、チオカルボキシ基、ジチオカルボキシ基、スルフィノ基、スルホ基、スルファモイル基、メチルアミノ基、シアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソシアナト基、ヒドロキシアミノ基、ヒドロキシイミノ基、カルバモイル基、ニトロソ基、ニトロ基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基またはアジド基であり、より好ましくは、ハロゲン(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、クロロホルミル基、スルフィノ基、スルホ基、スルファモイル基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソシアナト基、ヒドロキシイミノ基、ニトロソ基、ニト

ロ基、または、アジド基である。中でも塩素、臭素、クロロホルミル基、イソシアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソシアナト基が特に好ましい。nとして好ましくは4または5、mとして好ましくは-2または-1である。

ここで、3～5個のX^{ID}は互いに同一でも異なってもよく、またL^{ID}が複数存在する場合、複数のL^{ID}は互いに同一でも異なってもよい。

【0035】

以下に一般式（I）で表される金属錯体の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

$[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 、 $[\text{IrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-}$ 、 $[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{-}$ 、 $[\text{IrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ 、 $[\text{IrCl}_5(\text{OH})]^{3-}$ 、 $[\text{IrCl}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ 、 $[\text{IrCl}_5(\text{OH})]^{2-}$ 、 $[\text{IrCl}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ 、 $[\text{IrCl}_5(\text{O})]^{4-}$ 、 $[\text{IrCl}_4(\text{O})_2]^{5-}$ 、 $[\text{IrCl}_5(\text{O})]^{3-}$ 、 $[\text{IrCl}_4(\text{O})_2]^{4-}$ 、 $[\text{IrBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 、 $[\text{IrBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-}$ 、 $[\text{IrBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^{-}$ 、 $[\text{IrBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ 、 $[\text{IrBr}_5(\text{OH})]^{3-}$ 、 $[\text{IrBr}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ 、 $[\text{IrBr}_5(\text{OH})]^{2-}$ 、 $[\text{IrBr}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ 、 $[\text{IrBr}_5(\text{O})]^{4-}$ 、 $[\text{IrBr}_4(\text{O})_2]^{5-}$ 、 $[\text{IrBr}_5(\text{O})]^{3-}$ 、 $[\text{IrBr}_4(\text{O})_2]^{4-}$ 、 $[\text{IrCl}_5(\text{OCN})]^{3-}$ 、 $[\text{IrBr}_5(\text{OCN})]^{3-}$ 、 $[\text{IrCl}_5(\text{thiazole})]^{2-}$ 、 $[\text{IrCl}_4(\text{thiazole})_2]^{-}$ 、 $[\text{IrCl}_3(\text{thiazole})_3]^0$ 、 $[\text{IrBr}_5(\text{thiazole})]^{2-}$ 、 $[\text{IrBr}_4(\text{thiazole})_2]^{-}$ 、 $[\text{IrBr}_3(\text{thiazole})_3]^0$ 、 $[\text{IrCl}_5(5\text{-methylthiazole})]^{2-}$ 、 $[\text{IrCl}_4(5\text{-methylthiazole})_2]^{-}$ 、 $[\text{IrBr}_5(5\text{-methylthiazole})]^{2-}$ 、 $[\text{IrBr}_4(5\text{-methylthiazole})_2]^{-}$ 、 $[\text{IrCl}_5(5\text{-chlorothiadiazole})]^{2-}$ 、 $[\text{IrCl}_4(5\text{-chlorothiadiazole})_2]^{-}$ 、 $[\text{IrBr}_5(5\text{-chlorothiadiazole})]^{2-}$ 、 $[\text{IrBr}_4(5\text{-chlorothiadiazole})_2]^{-}$ 、 $[\text{IrCl}_5(2\text{-chloro-5-fluorothiadiazole})]^{2-}$ 、 $[\text{IrCl}_4(2\text{-chloro-5-fluorothiadiazole})_2]^{-}$ 、 $[\text{IrBr}_5(2\text{-chloro-5-fluorothiadiazole})]^{2-}$ 、 $[\text{IrBr}_4(2\text{-chloro-5-fluorothiadiazole})_2]^{-}$ 、 $[\text{IrCl}_5(2\text{-Bromo-5-chlorothiadiazole})]^{2-}$ 、 $[\text{IrCl}_4(2\text{-Bromo-5-chlorothiadiazole})_2]^{-}$ 、 $[\text{IrBr}_5(2\text{-Bromo-5-chlorothiadiazole})]^{2-}$ 、 $[\text{IrBr}_4(2\text{-Bromo-5-chlorothiadiazole})_2]^{-}$ など。

これらの中でも特に、 $[\text{IrCl}_5(5\text{-methylthiazole})]^{2-}$ あるいは $[\text{IrCl}_5(2\text{-chloro-5-fluorothiadiazole})]^{2-}$ が好ましい。

【0036】

本発明で好ましく用いられる下記一般式（II）で表される金属錯体について説

明する。

一般式 (II)



一般式 (II) において、Mは、Cr、Mo、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Pd、Ptを表し、X^{II}は、ハロゲンイオンを表し、L^{II}は、X^{II}とは異なる任意の配位子を表し、nは、3、4、5または6を表し、mは、-4から+1までの整数を表す。

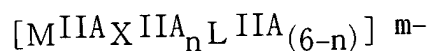
X^{II}はフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、またはヨウ化物イオンであり、中でも塩化物イオン、および臭化物イオンであることが特に好ましい。L^{II}は無機化合物であっても有機化合物であってもよく、電荷を持っていたとしても無電荷であってもよいが、無電荷の無機化合物であることが好ましい。L^{II}として好ましくはH₂O、NOまたはNSである。

ここで、3～6個のX^{II}は互いに同一でも異なってもよく、またL^{II}が複数存在する場合、複数のL^{II}は互いに同一でも異なってもよい。

【0037】

一般式 (II) の金属錯体の中でも、下記一般式 (IIA) で表される金属錯体が好ましい。

一般式 (IIA)



一般式 (IIA) において、M^{IIA}は、Re、Ru、Os、Rhを表し、X^{IIA}は、ハロゲンイオンを表し、L^{IIA}は、M^{IIA}がRe、RuまたはOsの場合はNOまたはNSであり、M^{IIA}がRhの場合はH₂O、OHまたはOである。nは、3、4、5または6を表し、mは、-4から+1までの整数を表す。

X^{IIA}は一般式 (II) のX^{II}と同義であり、好ましい範囲も同じである。

ここで、3～6個のX^{IIA}は互いに同一でも異なってもよく、またL^{IIA}が複数存在する場合、複数のL^{IIA}は互いに同一でも異なってもよい。

【0038】

以下に一般式 (II) で表される金属錯体の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

$[\text{ReCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{ReCl}_5(\text{NO})]^{2-}$ 、 $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ 、 $[\text{RuCl}_5(\text{NO})]^{2-}$ 、 $[\text{RuCl}_5(\text{NS})]^{2-}$ 、 $[\text{RuBr}_5(\text{NS})]^{2-}$ 、 $[\text{OsCl}_6]^{4-}$ 、 $[\text{OsCl}_5(\text{NO})]^{2-}$ 、 $[\text{OsBr}_5(\text{NS})]^{2-}$ 、 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ 、 $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 、 $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-}$ 、 $[\text{RhBr}_6]^{3-}$ 、 $[\text{RhBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 、 $[\text{RhBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-}$ 、 $[\text{PdCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 。
これらの中でも、特に $[\text{OsCl}_5(\text{NO})]^{2-}$ あるいは $[\text{RhBr}_6]^{3-}$ が好ましい。

【0039】

以上に挙げた金属錯体は陰イオンであり、陽イオンと塩を形成した時にはその対陽イオンとして水に溶解しやすいものが好ましい。具体的には、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオンが好ましい。これらの金属錯体は、水のほかに水と混合し得る適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒に溶かして使うことができる。一般式（I）で表される金属錯体は、粒子形成中に銀 1 モル当たり 1×10^{-10} モルから 1×10^{-3} モル添加することが好ましく、 1×10^{-8} モルから 1×10^{-5} モル添加することが最も好ましい。また、一般式（II）で表される金属錯体は、粒子形成中に銀 1 モル当たり 1×10^{-11} モルから 1×10^{-6} モル添加することが好ましく、 1×10^{-9} モルから 1×10^{-7} モル添加することが最も好ましい。

【0040】

本発明において上記の金属錯体は、ハロゲン化銀粒子形成時に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化物水溶液中、あるいはそれ以外の溶液中に添加し、粒子形成反応溶液に添加することにより、ハロゲン化銀粒子内に組み込むのが好ましい。また、あらかじめ金属錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熟成してハロゲン化銀粒子に組み込むことも好ましい。さらにこれらの方法を組み合わせてハロゲン化銀粒子内へ含有させることもできる。

【0041】

これらの金属錯体をハロゲン化銀粒子に組み込む場合、粒子内部に均一に存在させることも行われるが、特開平 4-208936 号、特開平 2-125245

号、特開平3-188437号各公報に開示されている様に、粒子表面層のみに存在させることも好ましく、粒子内部のみに錯体を存在させ粒子表面には錯体を含有しない層を付加することも好ましい。また、米国特許第5,252,451号および同第5,256,530号明細書に開示されているように、錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熟成して粒子表面相を改質することも好ましい。さらに、これらの方法を組み合わせて用いることもでき、複数種の錯体を1つのハロゲン化銀粒子内に組み込んでもよい。

【0042】

次に本発明に好ましく用いることができる一般式(III)で表される化合物について詳細に説明する。

【0043】

一般式(III)において、 R^1 はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表し、Xは水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基またはプレカーサーを表す。Xにおいて、アルカリ金属原子とは、例えばナトリウム原子、カリウム原子等であり、アンモニウム基とは、例えばテトラメチルアンモニウム基、トリメチルベンジルアンモニウム基等である。また、プレカーサーとは、アルカリ条件下で $X=H$ またはアルカリ金属と成りうる基のことで、例えばアセチル基、シアノエチル基、メタンスルホニルエチル基等を表す。

【0044】

一般式(III)の R^1 において、アルキル基とアルケニル基は無置換体と置換体を含み、更に脂環式の基も含む。置換アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリール基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アミノ基、ヘテロ環基、アシル基、スルファモイル基、スルホンアミド基、チオウレイド基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、そして更にはカルボン酸基、スルホン酸基またはそれらの塩、等を挙げることができる。上記のウレイド基、チオウレイド基、スルファモイル基、カルバモイル基、アミノ基はそれぞれ無置換のもの、N-アルキル置換のもの、N-アリール置換のものを含む。置換アルケニル基の置換基としては、上記置換アルキル基の置換基として列挙

したものが挙げられる。

【0045】

一般式 (III) の R^1 において、アリール基の例としてはフェニル基や置換フェニル基が挙げられ、この置換基としてはアルキル基や上に列挙したアルキル基の置換基等を挙げることができる。

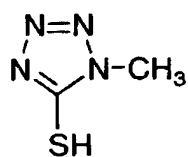
【0046】

一般式 (III) で表される化合物の具体例としては、特開平 2-123350 号公報の 10～17 頁に記載の化合物を挙げることができる。なかでも好ましい具体例を以下に列挙するが、これらのみに限定されるものではない。

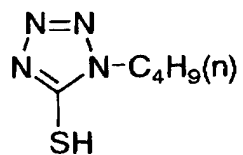
【0047】

【化 5】

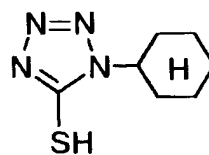
(I-1)



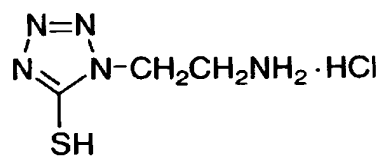
(I-2)



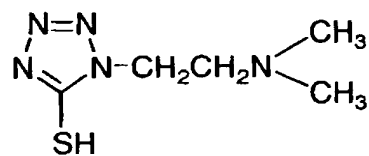
(I-3)



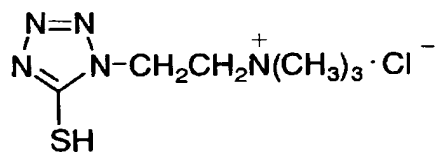
(I-4)



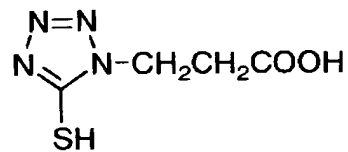
(I-5)



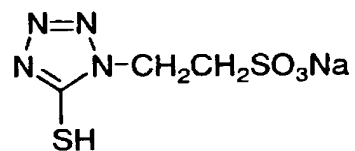
(I-6)



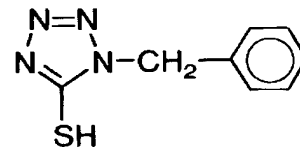
(I-7)



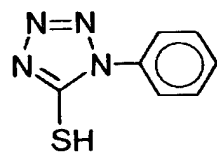
(I-8)



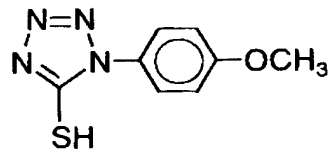
(I-9)



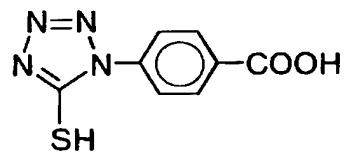
(I-10)



(I-11)



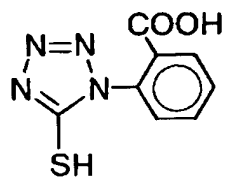
(I-12)



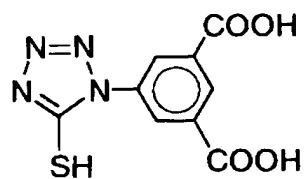
【 0 0 4 8 】

【化 6】

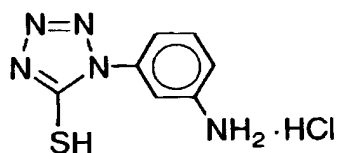
(I-13)



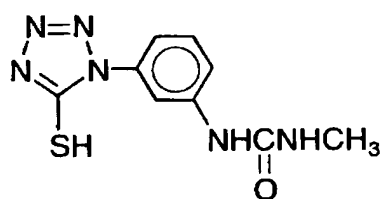
(I-14)



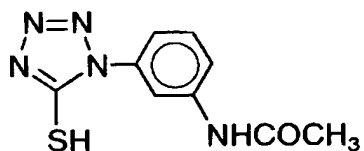
(I-15)



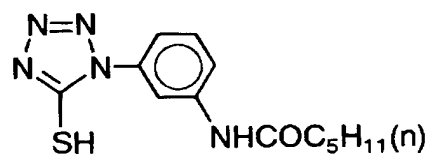
(I-16)



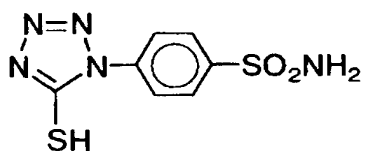
(I-17)



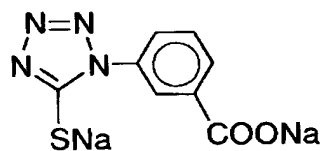
(I-18)



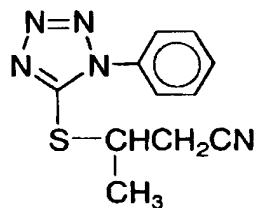
(I-19)



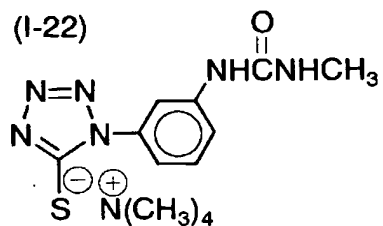
(I-20)



(I-21)



(I-22)



【0049】

本発明に用いられる一般式 (III) で表される化合物は、ハロゲン化銀写真感光材料を構成する感光性乳剤層もしくは非感光性乳剤層の少なくとも一層に含有さ

せることができるが、感光性乳剤層に添加するのが好ましい。また、これらの化合物の添加時期としては、物理熟成終了後であって且つ化学熟成が完了していないハロゲン化銀乳剤か、または塗布液に添加するのが好ましいが、前者の方がより好ましい。また、これらの化合物を添加するには、水または有機溶媒（メタノール等のアルコール類など）に溶解して添加するのがよい。これらの化合物の添加総量は、ハロゲン化銀 1 モル当たり $1.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-2}$ モルが好ましく、さらには $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ モルが好ましい。

【0050】

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止する、あるいは写真性能を安定化させる目的で、一般式 (III) の化合物以外にも、種々の化合物あるいはそれ等の前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は特開昭 62-215272 号公報の第 39 頁～第 72 頁に記載のものが好ましく用いられる。本発明に用いる乳剤は、潜像が主として粒子表面に形成される所謂表面潜像型乳剤である。

【0051】

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤は、特定のハロゲン化銀粒子を含む。粒子形状は特に制限はないが、実質的に $\{100\}$ 面を持つ立方体、14 面体の結晶粒子（これらは粒子頂点が丸みを帯び、さらに高次の面を有していてもよい）、8 面体の結晶粒子、主表面が $\{100\}$ 面または $\{111\}$ 面からなるアスペクト比 3 以上の平板状粒子からなることが好ましい。アスペクト比とは、投影面積に相当する円の直径を粒子の厚さで割った値である。

【0052】

塩化銀含有率は 90 モル%以上である必要があり、迅速処理性の観点からは、塩化銀含有率は 93 モル%以上が好ましく、95 モル%以上が更に好ましい。臭化銀含有率は硬調で潜像安定性に優れることから 0.1～7 モル%であることが好ましく、0.5～5 モル%であることが更に好ましい。沃化銀含有率は高照度露光で高感度かつ硬調であることから 0.02～1 モル%であることが好ましく、0.05～0.50 モル%が更に好ましく、0.07～0.40 モル%が最も好ましい。本発明の特定のハロゲン化銀粒子は、沃臭塩化銀粒子が好ましく、上

記のハロゲン組成の沃臭塩化銀粒子が更に好ましい。

【0053】

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤における特定のハロゲン化銀粒子は、臭化銀含有相および／または沃化銀含有相を有することが好ましい。ここで、臭化銀あるいは沃化銀含有相とは周囲よりも臭化銀あるいは沃化銀の濃度が高い部位を意味する。臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相とその周囲とのハロゲン組成は連続的に変化してもよく、また急峻に変化してもよい。このような臭化銀あるいは沃化銀含有相は、粒子内のある部分で濃度がほぼ一定の幅をもった層を形成してもよく、広がりをもたない極大点であってもよい。臭化銀含有相の局所的臭化銀含有率は、5モル%以上であることが好ましく、10～80モル%であることが更に好ましく、15～50モル%であることが最も好ましい。沃化銀含有相の局所的沃化銀含有率は、0.3モル%以上であることが好ましく、0.5～8モル%であることが更に好ましく、1～5モル%であることが最も好ましい。また、このような臭化銀あるいは沃化銀含有相は、それぞれ粒子内に層状に複数個あってもよく、それぞれの臭化銀あるいは沃化銀含有率が異なってもよいが、それぞれ最低1個の含有相を有する必要がある。

【0054】

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤の臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、それぞれ粒子を取り囲むように層状にあることが重要である。粒子を取り囲むように層状に形成された臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、それぞれの相の中で粒子の周回方向に均一な濃度分布を有することがひとつの好ましい態様である。しかし、粒子を取り囲むように層状にある臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相の中は、臭化銀あるいは沃化銀濃度の極大点または極小点が粒子の周回方向に存在し、濃度分布を有していてもよい。例えば、粒子表面近傍に粒子を取り囲むように層状に臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相を有する場合、粒子コーナーまたはエッジの臭化銀あるいは沃化銀濃度は、主表面と異なる濃度になる場合がある。また、粒子を取り囲むように層状にある臭化銀含有相と沃化銀含有相とは別に、粒子の表面の特定部に完全に孤立して存在し、粒子を取り囲んでいない臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相があってもよい。

【0 0 5 5】

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤が臭化銀含有相を含有する場合、その臭化銀含有相は粒子の内部に臭化銀濃度極大を有するように層状に形成されていることが好ましい。また、本発明のハロゲン化銀乳剤が沃化銀含有相を含有する場合、その沃化銀含有相は粒子の表面に沃化銀濃度極大を有するように層状に形成されていることが好ましい。このような臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、粒子全体としては、より少ない臭化銀あるいは沃化銀含有量でありながら、臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相の臭素又は沃素イオンの局所濃度を上げるために、粒子体積の 3 % 以上 3 0 % 以下の銀量で構成されていることが好ましく、3 % 以上 1 5 % 以下の銀量で構成されていることが更に好ましい。

【0 0 5 6】

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤は、臭化銀含有相および沃化銀含有相を両方含むことが好ましい。その場合、臭化銀含有相と沃化銀含有相は同一個所にあっても、異なる場所にあってもよいが、異なる場所にあるほうが粒子形成の制御を容易にする点で好ましい。また、臭化銀含有相に沃化銀を含有していてもよく、逆に沃化銀含有相に臭化銀を含有していてもよい。一般に、高塩化銀粒子形成中に添加する沃化物は臭化物よりも粒子表面にしみだしやすいために沃化銀含有相は粒子表面の近傍に形成されやすい。従って、臭化銀含有相と沃化銀含有相が粒子内の異なる場所にある場合、臭化銀含有相は沃化銀含有相より内側に形成することが好ましい。このような場合、粒子表面近傍の沃化銀含有相よりも更に外側に、別の臭化銀含有相を設けてもよい。

【0 0 5 7】

高感度化や硬調化などの本発明の効果を発現させるために必要な臭化銀含有量あるいは沃化銀含有量は、臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相を粒子内部に形成するほど増加してしまい、必要以上に塩化銀含有量を落として迅速処理性を損なってしまう恐れがある。従って、写真作用を制御するこれらの機能を粒子内の表面近くに集約するために、臭化銀含有相と沃化銀含有相は隣接していることが好ましい。これらの点から、臭化銀含有相は内側から測って粒子体積の 5 0 % から 1 0 0 % の位置のいずれかに形成し、沃化銀含有相は粒子体積の 8 5 % から 1 0

0%の位置のいずれかに形成することが好ましい。また、臭化銀含有相は粒子体積の70%から95%の位置のいずれかに形成し、沃化銀含有相は粒子体積の90%から100%の位置のいずれかに形成することが更に好ましい。

【0058】

本発明のハロゲン化銀乳剤に臭化銀あるいは沃化銀を含有させるための臭化物あるいは沃化物イオンの導入は、臭化物塩あるいは沃化物塩の溶液を単独で添加させるか、或いは銀塩溶液と高塩化物塩溶液の添加と併せて臭化物塩あるいは沃化物塩溶液を添加してもよい。後者の場合は、臭化物塩あるいは沃化物塩溶液と高塩化物塩溶液を別々に、または臭化物塩あるいは沃化物塩と高塩化物塩の混合溶液として添加してもよい。臭化物塩あるいは沃化物塩は、アルカリもしくはアルカリ土類臭化物塩あるいは沃化物塩のような溶解性塩の形で添加する。或いは米国特許第5,389,508号明細書に記載される有機分子から臭化物イオンあるいは沃化物イオンを開裂させることで導入することもできる。また別の臭化物あるいは沃化物イオン源として、微小臭化銀粒子あるいは微小沃化銀粒子を用いることもできる。

【0059】

臭化物塩あるいは沃化物塩溶液の添加は、粒子形成の一時期に集中して行ってもよく、またある一定期間かけて行ってもよい。高塩化物乳剤への沃化物イオンの導入位置は、高感度で低被りな乳剤を得る上で制限される。沃化物イオンの導入は、乳剤粒子のより内部に行くほど感度の増加が小さい。故に沃化物塩溶液の添加は、粒子体積の50%より外側が好ましく、より好ましくは70%より外側から、最も好ましくは85%より外側から行うのがよい。また沃化物塩溶液の添加は、好ましくは粒子体積の98%より内側で、最も好ましくは96%より内側で終了するのがよい。沃化物塩溶液の添加は、粒子表面から少し内側で終了することで、より高感度で低被りな乳剤を得ることができる。

一方、臭化物塩溶液の添加は、粒子体積の50%より外側に臭化物イオンが導入されるように行なうのが好ましく、より好ましくは70%より外側に導入されるように行なうのがよい。

【0060】

粒子内の深さ方向への臭化物あるいは沃化物イオン濃度の分布は、エッチング／TOF-SIMS (Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry) 法により、例えばPhi Evans社製TRIFTII型TOF-SIMSを用いて測定できる。TOF-SIMS法については、具体的には日本表面科学会編「表面分析技術選書二次イオン質量分析法」丸善株式会社(1999年発行)に記載されている。エッチング／TOF-SIMS法で乳剤粒子を解析すると、沃化物塩溶液の添加を粒子の内側で終了しても、粒子表面に向けて沃化物イオンがしみ出していることが分析できる。本発明の乳剤は、エッチング／TOF-SIMS法による分析で、沃化物イオンは粒子表面で濃度極大を有し、内側に向けて沃化物イオン濃度が減衰していることが好ましく、臭化物イオンは粒子内部で濃度極大を有することが好ましい。臭化銀の局所濃度は、臭化銀含有量がある程度高ければX線回折法でも測定することができる。

【0061】

本明細書において球相当径は、個々の粒子の体積と等しい体積を有する球の直径で表される。本発明の乳剤は粒子サイズ分布が単分散な粒子からなることが好ましい。本発明の全粒子の球相当径の変動系数は20%以下であることが好ましく、15%以下であることがより好ましく、10%以下であることが更に好ましい。球相当径の変動係数とは、個々の粒子の球相当径の標準偏差の、球相当径の平均に対する百分率で表される。このとき、広いラチチュードを得る目的で上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。

【0062】

イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤の球相当径は、 $0.7\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.6\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが最も好ましい。マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層およびシアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤の球相当径は、 $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.4\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $0.3\mu\text{m}$ 以下であることが最も好ましい。本明細書において球相当径は、個々の粒子の体積と等しい体積を有する

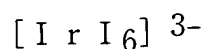
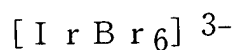
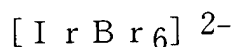
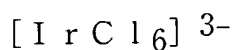
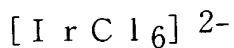
球の直径で表される。球相当径 $0.6 \mu\text{m}$ の粒子は辺長約 $0.48 \mu\text{m}$ の立方体粒子に相当し、球相当径 $0.5 \mu\text{m}$ の粒子は辺長約 $0.40 \mu\text{m}$ の立方体粒子に相当し、球相当径 $0.4 \mu\text{m}$ の粒子は辺長約 $0.32 \mu\text{m}$ の立方体粒子に相当し、球相当径 $0.3 \mu\text{m}$ の粒子は辺長約 $0.24 \mu\text{m}$ の立方体粒子に相当する。本発明のハロゲン化銀乳剤には、本発明で定義されるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子（即ち、特定のハロゲン化銀粒子）以外のハロゲン化銀粒子を含んでよい。しかしながら、本発明で定義されるハロゲン化銀乳剤は、全粒子の全投影面積の 50% 以上が本発明で定義されるハロゲン化銀粒子であることが必要で、80% 以上であることが好ましく、90% 以上であることが更に好ましい。

【0063】

本発明のハロゲン化銀乳剤における特定のハロゲン化銀粒子は、一般式（I）で表されるイリジウム錯体以外にも、6 個全てのリガンドが Cl、Br または I からなるイリジウム錯体を更に含有することができる。この場合、6 配位錯体中に Cl、Br または I が混在していてもよい。Cl、Br または I をリガンドとして有するイリジウム錯体は、臭化銀含有相に含まれることが、高照度露光で硬調な階調を得るために特に好ましい。

【0064】

以下に、6 個全てのリガンドが Cl、Br または I からなるイリジウム錯体の具体例を挙げるが、これらに限定されない。



【0065】

本発明においては、以上に述べた金属錯体以外にも他の金属イオンをハロゲン化銀粒子の内部及び／または表面にドーピングすることができる。用いる金属イオンとしては遷移金属イオンが好ましく、なかでも、鉄、ルテニウム、オスミウム

、鉛、カドミウム、または、亜鉛であることが好ましい。さらにこれらの金属イオンは配位子を伴い6配位八面体型錯体として用いることがより好ましい。無機化合物を配位子として用いる場合には、シアン化物イオン、ハロゲン化物イオン、チオシアン、水酸化物イオン、過酸化物イオン、アジ化物イオン、亜硝酸イオン、水、アンモニア、ニトロシルイオン、または、チオニトロシルイオンを用いることが好ましく、上記の鉄、ルテニウム、オスミウム、鉛、カドミウム、または、亜鉛のいずれの金属イオンに配位させて用いることも好ましく、複数種の配位子を1つの錯体分子中に用いることも好ましい。また、配位子として有機化合物を用いることも出来、好ましい有機化合物としては主鎖の炭素数が5以下の鎖状化合物および／または5員環あるいは6員環の複素環化合物を挙げることが出来る。さらに好ましい有機化合物は分子内に窒素原子、リン原子、酸素原子、または、硫黄原子を金属への配位原子として有する化合物であり、特に好ましくはフラン、チオフエン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、フラザン、ピラン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジンであり、さらにこれらの化合物を基本骨格としそれらに置換基を導入した化合物もまた好ましい。

【0066】

金属イオンと配位子の組み合わせとして好ましくは、鉄イオン及びルテニウムイオンとシアン化物イオンの組み合わせである。本発明においては、以上に述べた金属錯体とこれらの化合物を併用することが好ましい。これらの化合物においてシアン化物イオンは、中心金属である鉄またはルテニウムへの配位数のうち過半数を占めることが好ましく、残りの配位部位はチオシアン、アンモニア、水、ニトロシルイオン、ジメチルスルホキシド、ピリジン、ピラジン、または、4,4'-ビピリジンで占められることが好ましい。最も好ましくは中心金属の6つの配位部位が全てシアン化物イオンで占められ、ヘキサシアノ鉄錯体またはヘキサシアノルテニウム錯体を形成することである。これらシアン化物イオンを配位子とする錯体は、粒子形成中に銀1モル当たり 1×10^{-8} モルから 1×10^{-2} モル添加することが好ましく、 1×10^{-6} モルから 5×10^{-4} モル添加することが最も好ましい。

【0067】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、当業界に知られる金増感を施したものであることが好ましい。金増感を施すことにより、乳剤を高感度化でき、レーザー光等によって走査露光したときの写真性能の変動を小さくすることができるからである。金増感を施すには、種々の無機金化合物や無機配位子を有する金（I）錯体及び有機配位子を有する金（I）化合物を利用することができる。無機金化合物としては、例えば塩化金酸もしくはその塩、無機配位子を有する金（I）錯体としては、例えばジチオシアン酸金（I）カリウム等のジチオシアン酸金化合物やジチオ硫酸金（I）3ナトリウム等のジチオ硫酸金化合物等の化合物を用いることができる。

【0068】

有機配位子（有機化合物）を有する金（I）化合物としては、特開平4-267249号に記載のビス金（I）メソイオン複素環類、例えばビス（1,4,5-トリメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオラート）オーレート（I）テトラフルオロボレート、特開平11-218870号に記載の有機メルカプト金（I）錯体、例えばカリウム　ビス（1-[3-(2-スルホナートベンズアミド)フェニル]-5-メルカプトテトラゾールカリウム塩）オーレート（I）5水和物、特開平4-268550号に記載の窒素化合物アニオンが配位した金（I）化合物、例えば、ビス（1-メチルヒダントイナート）金（I）ナトリウム塩四水和物、を用いることができる。これらの有機配位子を有する金（I）化合物は、あらかじめ合成して単離したものを使用する他に、有機配位子とAu化合物（例えば塩化金酸やその塩）とを混合することにより、発生させて単離することなく、乳剤に添加することができる。更には、乳剤に有機配位子とAu化合物（例えば塩化金酸やその塩）とを別々に添加し、乳剤中で有機配位子を有する金（I）化合物を発生させてもよい。また、米国特許第3、503、749号に記載されている金（I）チオレート化合物、特開平8-69074号、特開平8-69075号、特開平9-269554号に記載の金化合物、米国特許第5620841号、同5912112号、同5620841号、同5939245号、同5912111号に記載の化合物も用いることができる。

これらの化合物の添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1

モルあたり $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルである。

【0069】

また、コロイド状硫化金を用いることも可能であり、その製造方法はリサーチ・ディスクロージャー (Reserch Disclosure, 37154)、ソリッド ステート イオニクス (Solid State Ionics) 第79巻、60～66頁、1995年刊、Compt. Rend. Hebt. Seances Acad. Sci. Sect. B第263巻、1328頁、1966年刊等に記載されている。上記Reserch Disclosureには、コロイド状硫化金の製造の際、チオシアナートイオンを用いる方法が記載されているが、代わりにメチオニンやチオジエタノールなどのチオエーテル化合物を用いることができる。コロイド状硫化金としてさまざまなサイズのものを利用でき、平均粒径50nm以下のものを用いることが好ましく、平均粒径10nm以下がより好ましく、平均粒径3nm以下が更に好ましい。この粒径はTEM写真から測定できる。また、コロイド状硫化金の組成は、 Au_2S_1 でもよく、 $\text{Au}_2\text{S}_1 \sim \text{Au}_2\text{S}_2$ の様な硫黄過剰な組成のものであってもよく、硫黄過剰な組成が好ましい。 $\text{Au}_2\text{S}_{1.1} \sim \text{Au}_2\text{S}_{1.8}$ が更に好ましい。

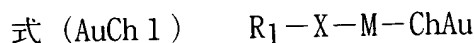
このコロイド状硫化金の組成分析は、例えば、硫化金粒子を取り出して金の含有量と硫黄の含有量をそれぞれICPやヨードメトリーなどの分析法を利用して求めることができる。液相に溶解している金イオン、イウイオン (硫化水素やその塩を含む) が硫化金コロイド中に存在すると硫化金コロイド粒子の組成分析に影響する為、限外ろ過などにより硫化金粒子を分離した上で分析は行われる。硫化金コロイドの添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり金原子として $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルである。

【0070】

金増感と併せてカルコゲン増感も同一の分子で行うことが可能であり、 AuCh^- を放出可能な分子を用いることができる。ここでAuはAu(I)を表し、Chは、硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表す。 AuCh^- を放出可能な分子とは、例えば、 AuCh-L で表される金化合物が挙げられる。ここで、Lは AuCh と結合して分子を構成する原子団を表す。また、Auに対して、 Ch-L とともに更にもう一つ以上の配位子

が配位してもよい。また、 AuCh-L で表される金化合物は銀イオン共存下、溶媒中で反応させるとChがSの場合 AgAuS を、ChがSeの場合 AgAuSe を、ChがTeの場合 AgAuTe を生成させやすい特徴を有しているものである。このような化合物として、Lがアシル基であるものが挙げられるが、その他に、下記に示す、式(AuCh1)、式(AuCh2)、式(AuCh3)で表される化合物が挙げられる。

【0071】



ここで、AuはAu(I)を表し、Chは硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表し、Mは置換または無置換のメチレン基を表し、Xは酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 NR_2 を表し、 R_1 は、Xと結合して分子を構成する原子団（例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基などの有機基）を表し、 R_2 は、水素原子及び置換基（例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基などの有機基）を表す。 R_1 とMは互いに結合して環を形成してもよい。

式(AuCh1)で表される化合物において、Chが硫黄原子、及びセレン原子であるものが好ましく、Xは酸素原子、硫黄原子が好ましく、 R_1 はアルキル基、アリール基が好ましい。より具体的な化合物の例としては、チオ糖のAu(I)塩（ α 金チオグルコース等の金チオグルコース、金パーアセチルチオグルコース、金チオマンノース、金チオガラクトース、金チオアラビノース等）、セレノ糖のAu(I)塩（金パーアセチルセレノグルコース、金パーアセチルセレノマンノース等）、テルロ糖のAu(I)塩、等である。ここでチオ糖、セレノ糖、テルロ糖とは、糖のアノマー位水酸基がそれぞれSH基、SeH基、TeH基に置き換わった化合物を表す。

【0072】



ここで、AuはAu(I)を表し、Chは硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表し、 R_3 及び W_2 は、置換基（例えば、水素原子、ハロゲン原子、及び、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基などの有機基）を表し、 W_1 はハメットの置換基定数 σ_p 値が正の値である電子吸引性基を表す。 R_3 と W_1 、 R_3 と W_2 、 W_1 と W_2 は互いに結合して環を形成してもよい。

式(AuCh2)で表される化合物において、Chが硫黄原子、及びセレン原子であるものが好ましく、 R_3 は、水素原子及びアルキル基が好ましく、 W_1 及び W_2 はハ

メットの置換基定数 σ_p 値が 0.2 以上である電子吸引性基が好ましい。より具体的な化合物の例としては、 $(\text{NC})_2\text{C}=\text{CHSAu}$ 、 $(\text{CH}_3\text{OCO})_2\text{C}=\text{CHSAu}$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_3\text{OCO})\text{C}=\text{CHSAu}$ などが挙げられる。

【0073】

式 $(\text{AuCh}_3)_{W_3}-\text{E}-\text{ChAu}$

ここで、AuはAu(I)を表し、Chは硫黄原子、セレン原子、テルル原子を表し、Eは置換もしくは無置換のエチレン基を表し、 W_3 はハメットの置換基定数 σ_p 値が正の値である電子吸引性基を表す。

式 (AuCh_3) で表される化合物において、Chが硫黄原子、及びセレン原子であるものが好ましく、Eはハメットの置換基定数 σ_p 値が正の値である電子吸引性基を有するエチレン基であることが好ましく、 W_3 はハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.2 以上である電子吸引性基が好ましい。これらの化合物の添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀 1 モルあたり $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $3 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-4}$ モルである。

【0074】

本発明においては、上記の金増感を更に他の増感法、例えば硫黄増感、セレン増感、テルル増感、還元増感あるいは金化合物以外を用いた貴金属増感等と組み合わせてもよい。特に、硫黄増感、セレン増感と組み合わせることが好ましい。

【0075】

本発明のハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止する、あるいは写真性能を安定化させる目的で種々の化合物あるいはそれ等の前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は、特開昭 62-215272 号公報の第 39 頁～第 72 頁に記載のものが好ましく用いられる。更に EP 0447647 号に記載された 5-アリアルアミノ-1, 2, 3, 4-チアトリアゾール化合物（該アリアル残基には少なくとも一つの電子吸引性基を持つ）も好ましく用いられる。

【0076】

また、本発明において、ハロゲン化銀乳剤の保存性を高めるため、特開平 11-109576 号公報に記載のヒドロキサム酸誘導体、特開平 11-32709

4号公報に記載のカルボニル基に隣接して、両端がアミノ基若しくはヒドロキシル基が置換した二重結合を有す環状ケトン類（特に一般式（S1）で表されるもので、段落番号0036～0071は本願の明細書に取り込むことができる。）
、特開平11-143011号公報に記載のスルホ置換のカテコールやヒドロキノン類（例えば、4,5-ジヒドロキシ-1,3-ベンゼンジスルホン酸、2,5-ジヒドロキシ-1,4-ベンゼンジスルホン酸、3,4-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2,3-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2,5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、3,4,5-トリヒドロキシベンゼンスルホン酸及びこれらの塩など）、米国特許第5,556,741号明細書の一般式（A）で表されるヒドロキシルアミン類（米国特許第5,556,741号明細書の第4欄の第56行～第11欄の第22行の記載は本願においても好ましく適用され、本願の明細書の一部として取り込まれる）、特開平11-102045号公報の一般式（I）～（III）で表される水溶性還元剤は、本発明においても好ましく使用される。

【0077】

また、本発明のハロゲン化銀乳剤には、所望の光波長域に感光性を示す、いわゆる分光感度を付与する目的で、分光増感色素を含有させることができる。青、緑、赤領域の分光増感に用いられる分光増感色素としては、例えば、F. M. Harmer 著 Heterocyclic compounds-Cyanine dyes and related compounds (John Wiley & Sons [New York, London] 社刊1964年)に記載されているものを挙げることができる。具体的な化合物の例ならびに分光増感法は、前出の特開昭62-215272号公報の第22頁右上欄～第38頁に記載のものが好ましく用いられる。また、特に塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤粒子の赤感光性分光増感色素としては特開平3-123340号公報に記載された分光増感色素が安定性、吸着の強さ、露光の温度依存性等の観点から非常に好ましい。

【0078】

これらの分光増感色素の添加量は場合に応じて広範囲にわたり、ハロゲン化銀

1モル当り、 0.5×10^{-6} モル～ 1.0×10^{-2} モルの範囲が好ましい。更に好ましくは、 1.0×10^{-6} モル～ 5.0×10^{-3} モルの範囲である。

【0079】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料（以下、単に「感光材料」という場合がある）は、支持体上に、イエロー色素形成カップラーを含有するハロゲン化銀乳剤層と、マゼンタ色素形成カップラーを含有するハロゲン化銀乳剤層と、シアン色素形成カップラーを含有するハロゲン化銀乳剤層とをそれぞれ少なくとも一層有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、前記ハロゲン化銀乳剤層のうち少なくとも一層が、本発明のハロゲン化銀乳剤を含有することを特徴とする。本発明において、前記イエロー色素形成カップラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はイエロー発色層として、前記マゼンタ色素形成カップラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はマゼンタ発色層として、及び前記シアン色素形成カップラーを含有するハロゲン化銀乳剤層はシアン発色層として機能する。前記イエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアン発色層に各々含有されるハロゲン化銀乳剤は、相互に異なる波長領域の光（例えば、青色領域、緑色領域及び赤色領域の光）に対して、感光性を有しているのが好ましい。

【0080】

本発明の感光材料は、前記イエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアン発色層以外にも、所望により後述する親水性コロイド層、アンチハレーション層、中間層及び着色層を有していてもよい。

【0081】

本発明の感光材料には、従来公知の写真用素材や添加剤を使用できる。

例えば、写真用支持体としては、透過型支持体や反射型支持体を用いることができる。透過型支持体としては、セルロースナイトレートフィルムやポリエチレンテレフタレートなどの透明フィルム、更には、2,6-ナフタレンジカルボン酸（NDCA）とエチレングリコール（EG）とのポリエステルやNDCAとテレフタル酸とEGとのポリエステル等に磁性層などの情報記録層を設けたものが好ましく用いられる。反射型支持体としては、特に複数のポリエチレン層やポリエステル層でラミネートされ、このような耐水性樹脂層（ラミネート層）の少な

くとも一層に酸化チタン等の白色顔料を含有する反射支持体が好ましい。

【0082】

本発明においてさらに好ましい反射支持体としては、ハロゲン化銀乳剤層を設ける側の紙基体上に微小空孔を有するポリオレフィン層を有しているものが挙げられる。ポリオレフィン層は多層から成っていてもよく、その場合、好ましくはハロゲン化銀乳剤層側のゼラチン層に隣接するポリオレフィン層は微小空孔を有さず（例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン）、紙基体上に近い側に微小空孔を有するポリオレフィン（例えばポリプロピレン、ポリエチレン）から成るものがより好ましい。紙基体及び写真構成層の間に位置するこれら多層若しくは一層のポリオレフィン層の密度は0.40～1.0 g/mlであることが好ましく、0.50～0.70 g/mlがより好ましい。また、紙基体及び写真構成層の間に位置するこれら多層若しくは一層のポリオレフィン層の厚さは10～100 μ mが好ましく、15～70 μ mがさらに好ましい。また、ポリオレフィン層と紙基体の厚さの比は0.05～0.2が好ましく、0.1～0.15がさらに好ましい。

【0083】

また、上記紙基体の写真構成層とは逆側（裏面）にポリオレフィン層を設けることも、反射支持体の剛性を高める点から好ましく、この場合、裏面のポリオレフィン層は表面が艶消しされたポリエチレン又はポリプロピレンが好ましく、ポリプロピレンがより好ましい。裏面のポリオレフィン層は5～50 μ mが好ましく、10～30 μ mがより好ましく、さらに密度が0.7～1.1 g/mlであることが好ましい。本発明における反射支持体において、紙基体上に設けるポリオレフィン層に関する好ましい態様については、特開平10-333277号公報、同10-333278号公報、同11-52513号公報、同11-65024号公報、EP0880065号明細書、及びEP0880066号明細書に記載されている例が挙げられる。

【0084】

更に前記の耐水性樹脂層中には蛍光増白剤を含有するのが好ましい。また、前記蛍光増白剤を分散含有する親水性コロイド層を、別途形成してもよい。前記蛍

光増白剤として、好ましくは、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、ピラゾリン系を用いることができ、更に好ましくは、ベンゾオキサゾリルナフタレン系及びベンゾオキサゾリルスチルベン系の蛍光増白剤である。使用量は、特に限定されていないが、好ましくは $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ である。耐水性樹脂に混合する場合の混合比は、好ましくは樹脂に対して $0.0005 \sim 3$ 質量%であり、更に好ましくは $0.001 \sim 0.5$ 質量%である。

【0085】

反射型支持体としては、透過型支持体、又は上記のような反射型支持体上に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を塗設したものでもよい。また、反射型支持体は、鏡面反射性又は第2種拡散反射性の金属表面をもつ支持体であってもよい。

【0086】

また、本発明の感光材料に用いられる支持体としては、ディスプレイ用に白色ポリエステル系支持体又は白色顔料を含む層がハロゲン化銀乳剤層を有する側の支持体上に設けられた支持体を用いてもよい。更に鮮鋭性を改良するために、アンチハレーション層を支持体のハロゲン化銀乳剤層塗布側又は裏面に塗設するのが好ましい。特に反射光でも透過光でもディスプレイが観賞できるように、支持体の透過濃度を $0.35 \sim 0.8$ の範囲に設定するのが好ましい。

【0087】

本発明の感光材料には、画像のシャープネス等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許EP0,337,490A2号明細書の第27～76頁に記載の、処理により脱色可能な染料（中でもオキソノール系染料）を感光材料の 680 nm に於ける光学反射濃度が 0.70 以上になるように添加したり、支持体の耐水性樹脂層中に $2 \sim 4$ 価のアルコール類（例えばトリメチロールエタン）等で表面処理された酸化チタンを 12 質量%以上（より好ましくは 14 質量%以上）含有させるのが好ましい。

【0088】

本発明の感光材料には、イラジエーションやハレーションを防止したり、セーフライト安全性等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許EP033

7490A2号明細書の第27～76頁に記載の、処理により脱色可能な染料（中でもオキソノール染料、シアニン染料）を添加することが好ましい。さらに、欧州特許EP0819977号明細書に記載の染料も本発明に好ましく添加される。これらの水溶性染料の中には使用量を増やすと色分離やセーフライト安全性を悪化するものもある。色分離を悪化させないで使用できる染料としては、特開平5-127324号公報、同5-127325号公報、同5-216185号公報に記載された水溶性染料が好ましい。

【0089】

本発明においては、水溶性染料の代わり、あるいは水溶性染料と併用しての処理で脱色可能な着色層が用いられる。用いられる処理で脱色可能な着色層は、乳剤層に直かに接してもよく、ゼラチンやヒドロキノンなどの処理混色防止剤を含む中間層を介して接するように配置されていてもよい。この着色層は、着色された色と同種の色に発色する乳剤層の下層（支持体側）に設置されることが好ましい。各原色毎に対応する着色層を全て個々に設置することも、このうちの一部のみを任意を選んで設置することも可能である。また複数の原色域に対応する着色を行った着色層を設置することも可能である。着色層の光学反射濃度は、露光に使用する波長域（通常のプリンター露光においては400nm～700nmの可視光領域、走査露光の場合には使用する走査露光光源の波長）において最も光学濃度の高い波長における光学濃度値が0.2以上3.0以下であることが好ましい。さらに好ましくは0.5以上2.5以下、特に0.8以上2.0以下が好ましい。

【0090】

着色層を形成するためには、従来公知の方法が適用できる。例えば、特開平2-282244号公報の3頁右上欄から8頁に記載された染料や、特開平3-7931号公報の3頁右上欄から11頁左下欄に記載された染料のように固体微粒子分散体の状態で親水性コロイド層に含有させる方法、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法、色素をハロゲン化銀等の微粒子に吸着させて層中に固定する方法、特開平1-239544号公報に記載されているようなコロイド銀を使用する方法などである。色素の微粉末を固体状で分散する方法としては、

例えば、少なくとも pH 6 以下では実質的に水不溶性であるが、少なくとも pH 8 以上では実質的に水溶性である微粉末染料を含有させる方法が特開平 2-308244 号公報の第 4~13 頁に記載されている。また、例えば、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法としては、特開平 2-84637 号公報の第 18~26 頁に記載されている。光吸収剤としてのコロイド銀の調製法については米国特許第 2,688,601 号明細書、同 3,459,563 号明細書に示されている。これらの方法のなかで微粉末染料を含有させる方法、コロイド銀を使用する方法などが好ましい。

【0091】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、カラーネガフィルム、カラーポジフィルム、カラー反転フィルム、カラー反転印画紙、カラー印画紙等に用いられるが、中でもカラー印画紙として用いるのが好ましい。カラー印画紙は、イエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層及びシアン発色性ハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも 1 層ずつ有してなることが好ましく、一般には、これらのハロゲン化銀乳剤層は支持体から近い順にイエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層、シアン発色性ハロゲン化銀乳剤層である。

【0092】

しかしながら、これとは異なった層構成を取っても構わない。

イエローカプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層は支持体上のいずれの位置に配置されても構わないが、該イエローカプラー含有層にハロゲン化銀平板粒子を含有する場合は、マゼンタカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層又はシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層よりも支持体から離れた位置に塗設されていることが好ましい。また、発色現像促進、脱銀促進、増感色素による残色の低減の観点からは、イエローカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層より、支持体から最も離れた位置に塗設されていることが好ましい。更に、B l i x 退色の低減の観点からは、シアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層の中央の層が好ましく、光退色の低減の観点からはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は最下層が好ましい。また、イエロー、

マゼンタ及びシアンのそれぞれの発色性層は2層又は3層からなってもよい。例えば、特開平4-75055号公報、同9-114035号公報、同10-246940号公報、米国特許第5,576,159号明細書等に記載のように、ハロゲン化銀乳剤を含有しないカプラー層をハロゲン化銀乳剤層に隣接して設け、発色層とすることも好ましい。

【0093】

本発明において適用されるハロゲン化銀乳剤やその他の素材（添加剤など）及び写真構成層（層配置など）、並びにこの感光材料を処理するために適用される処理法や処理用添加剤としては、特開昭62-215272号公報、特開平2-33144号公報、欧州特許EP0,355,660A2号明細書に記載されているもの、特に欧州特許EP0,355,660A2号明細書に記載されているものが好ましく用いられる。更には、特開平5-34889号公報、同4-359249号公報、同4-313753号公報、同4-270344号公報、同5-66527号公報、同4-34548号公報、同4-145433号公報、同2-854号公報、同1-158431号公報、同2-90145号公報、同3-194539号公報、同2-93641号公報、欧州特許公開第0520457A2号明細書等に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料やその処理方法も好ましい。

【0094】

特に、本発明においては、前記の反射型支持体やハロゲン化銀乳剤、更にはハロゲン化銀粒子中にドーブされる異種金属イオン種、ハロゲン化銀乳剤の保存安定剤又はカブリ防止剤、化学増感法（増感剤）、分光増感法（分光増感剤）、シアン、マゼンタ、イエローカプラー及びその乳化分散法、色像保存性改良剤（ステイン防止剤や褪色防止剤）、染料（着色層）、ゼラチン種、感光材料の層構成や感光材料の被膜pHなどについては、下記表1に示す特許の各箇所に記載のものが特に好ましく適用できる。

【0095】

【表1】

要素	特開平7-104448号	特開平7-77775号	特開平7-301895号
反射型支持体	第7欄12行目～ 12欄19行目	第35欄43行目～ 44欄1行目	第5欄40行目～ 9欄26行目
ハロゲン化銀乳剤	第72欄29行目～ 74欄18行目	第44欄36行目～ 46欄29行目	第77欄48行目～ 80欄28行目
異種金属イオン種	第74欄19行目～ 同欄44行目	第46欄30行目～ 47欄5行目	第80欄29行目～ 81欄6行目
保存安定剤または カブリ防止剤	第75欄9行目～ 同欄18行目	第47欄20行目～ 同欄29行目	第18欄11行目～ 31欄37行目 (特にメルカプトヘテロ環 化合物)
化学増感法 (化学増感剤)	第74欄45行目～ 75欄6行目	第47欄7行目～ 同欄17行目	第81欄9行目～ 同欄17行目
分光増感法 (分光増感剤)	第75欄19行目～ 76欄45行目	第47欄30行目～ 49欄6行目	第81欄21行目～ 82欄48行目
シアンカプラー	第12欄20行目～ 39欄49行目	第62欄50行目～ 第63欄16行目	第88欄49行目～ 89欄16行目
イエローカプラー	第87欄40行目～ 88欄3行目	第63欄17行目～ 同欄30行目	第89欄17行目～ 同欄30行目
マゼンタカプラー	第88欄4行目～ 同欄18行目	第63欄3行目～ 64欄11行目	第31欄34行目～ 77欄44行目と 第88欄32行目～ 同欄46行目
カプラーの 乳化分散法	第71欄3行目～ 72欄11行目	第61欄36行目～ 同欄49行目	第87欄35行目～ 同欄48行目
色像保存性改良剤 (ステイン防止剤)	第39欄50行目～ 70欄9行目	第61欄50行目～ 62欄40行目	第87欄49行目～ 88欄48行目
褪色防止剤	第70欄10行目～ 71欄2行目		
染料(着色剤)	第77欄42行目～ 78欄41行目	第7欄14行目～ 19欄42行目と 第50欄3行目～ 51欄14行目	第9欄27行目～ 18欄10行目
ゼラチン種	第78欄42行目～ 同欄48行目	第51欄15行目～ 同欄20行目	第83欄13行目～ 同欄19行目
感材の層構成	第39欄11行目～ 同欄26行目	第44欄2行目～ 同欄35行目	第31欄38行目～ 32欄33行目
感材の被膜pH	第72欄12行目～ 同欄28行目		
走査露光	第76欄6行目～ 77欄41行目	第49欄7行目～ 50欄2行目	第82欄49行目～ 83欄12行目
現像液中の保恒剤	第88欄19行目～ 89欄22行目		

【0096】

本発明において用いられるシアン、マゼンタ及びイエローカプラーとしては、

その他、特開昭 6 2 - 2 1 5 2 7 2 号公報の第 9 1 頁右上欄 4 行目～1 2 1 頁左上欄 6 行目、特開平 2 - 3 3 1 4 4 号公報の第 3 頁右上欄 1 4 行目～1 8 頁左上欄末行目と第 3 0 頁右上欄 6 行目～3 5 頁右下欄 1 1 行目や E P 0 3 5 5, 6 6 0 A 2 号明細書の第 4 頁 1 5 行目～2 7 行目、5 頁 3 0 行目～2 8 頁末行目、4 5 頁 2 9 行目～3 1 行目、4 7 頁 2 3 行目～6 3 頁 5 0 行目に記載のカプラーも有用である。

また、本発明は W O - 9 8 / 3 3 7 6 0 号の一般式 (II) 及び (III)、特開平 1 0 - 2 2 1 8 2 5 号公報の一般式 (D) で表される化合物を添加してもよく、好ましい。

【0 0 9 7】

本発明に使用可能なシアン色素形成カプラー（単に、「シアンカプラー」という場合がある）としては、ピロロトリアゾール系カプラーが好ましく用いられ、特開平 5 - 3 1 3 3 2 4 号公報の一般式 (I) 又は (II) で表されるカプラー及び特開平 6 - 3 4 7 9 6 0 号公報の一般式 (I) で表されるカプラー並びにこれらの特許に記載されている例示カプラーが特に好ましい。また、フェノール系、ナフトール系のシアンカプラーも好ましく、例えば、特開平 1 0 - 3 3 3 2 9 7 号公報に記載の一般式 (A D F) で表されるシアンカプラーが好ましい。上記以外のシアンカプラーとしては、欧州特許 E P 0 4 8 8 2 4 8 号明細書及び E P 0 4 9 1 1 9 7 A 1 号明細書に記載のピロロアゾール型シアンカプラー、米国特許第 5, 8 8 8, 7 1 6 号に記載の 2, 5 - ジアシルアミノフェノールカプラー、米国特許第 4, 8 7 3, 1 8 3 号明細書、同第 4, 9 1 6, 0 5 1 号明細書に記載の 6 位に電子吸引性基、水素結合基を有するピラゾロアゾール型シアンカプラー、特に、特開平 8 - 1 7 1 1 8 5 号公報、同 8 - 3 1 1 3 6 0 号公報、同 8 - 3 3 9 0 6 0 号公報に記載の 6 位にカルバモイル基を有するピラゾロアゾール型シアンカプラーも好ましい。

【0 0 9 8】

また、特開平 2 - 3 3 1 4 4 号公報に記載のジフェニルイミダゾール系シアンカプラーの他に、欧州特許 E P 0 3 3 3 1 8 5 A 2 号明細書に記載の 3 - ヒドロキシピリジン系シアンカプラー（中でも具体例として列挙されたカプラー（4 2

）の4当量カプラーに塩素離脱基をもたせて2当量化したものや、カプラー（6）や（9）が特に好ましい）や特開昭64-32260号公報に記載された環状活性メチレン系シアンカプラー（中でも具体例として列挙されたカプラー例3、8、34が特に好ましい）、欧州特許EP0456226A1号明細書に記載のピロロピラゾール型シアンカプラー、欧州特許EP0484909号明細書に記載のピロロイミダゾール型シアンカプラーを使用することもできる。

【0099】

なお、これらのシアンカプラーのうち、特開平11-282138号公報に記載の一般式（I）で表されるピロロアゾール系シアンカプラーが特に好ましく、該特許の段落番号0012～0059の記載は例示シアンカプラー（1）～（47）を含め、本願にそのまま適用され、本願の明細書の一部として好ましく取り込まれる。

【0100】

本発明に用いられるマゼンタ色素形成カプラー（単に、「マゼンタカプラー」という場合がある）としては、前記の表の公知文献に記載されたような5-ピラズロン系マゼンタカプラーやピラズロアゾール系マゼンタカプラーが用いられるが、中でも色相や画像安定性、発色性等の点で特開昭61-65245号公報に記載されたような2級又は3級アルキル基がピラズロトリアゾール環の2、3又は6位に直結したピラズロトリアゾールカプラー、特開昭61-65246号公報に記載されたような分子内にスルホンアミド基を含んだピラズロアゾールカプラー、特開昭61-147254号公報に記載されたようなアルコキシフェニルスルホンアミドバラスト基を持つピラズロアゾールカプラーや欧州特許第226,849A号明細書や同第294,785A号明細書に記載されたような6位にアルコキシ基やアリールオキシ基をもつピラズロアゾールカプラーの使用が好ましい。特に、マゼンタカプラーとしては特開平8-122984号公報に記載の一般式（M-I）で表されるピラズロアゾールカプラーが好ましく、該特許の段落番号0009～0026はそのまま本願に適用され、本願の明細書の一部として取り込まれる。これに加えて、欧州特許第854384号明細書、同第884640号明細書に記載の3位と6位の両方に立体障害基を有するピラズロアゾー

ルカプラーも好ましく用いられる。

【0101】

また、イエロー色素形成カプラー(単に、「イエローカプラー」という場合がある)としては、前記表中に記載の化合物の他に、欧州特許EP0447969 A1号明細書に記載のアシル基に3～5員の環状構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラー、欧州特許EP0482552 A1号明細書に記載の環状構造を有するマロンジアニリド型イエローカプラー、欧州公開特許第953870 A1号明細書、同第953871 A1号明細書、同第953872 A1号明細書、同第953873 A1号明細書、同第953874 A1号明細書、同第953875 A1号明細書等に記載のピロール-2又は3-イル若しくはインドール-2又は3-イルカルボニル酢酸アニリド系カプラー、米国特許第5,118,599号明細書に記載されたジオキサン構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラーが好ましく用いられる。その中でも、アシル基が1-アルキルシクロプロパン-1-カルボニル基であるアシルアセトアミド型イエローカプラー、アニリドの一方がインドリン環を構成するマロンジアニリド型イエローカプラーの使用が特に好ましい。これらのカプラーは、単独あるいは併用することができる。

【0102】

本発明に使用するカプラーは、前出表中記載の高沸点有機溶媒の存在下で(又は不存在下で)ロードブルラテックスポリマー(例えば米国特許第4,203,716号明細書)に含浸させて、又は水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーとともに溶かして親水性コロイド水溶液に乳化分散させることが好ましい。好ましく用いることのできる水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーは、米国特許第4,857,449号明細書の第7欄～15欄及び国際公開WO88/00723号明細書の第12頁～30頁に記載の単独重合体又は共重合体が挙げられる。より好ましくはメタクリレート系あるいはアクリルアミド系ポリマー、特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定性等の上で好ましい。

【0103】

本発明においては公知の混色防止剤を用いることができるが、その中でも以下

に挙げる特許に記載のものが好ましい。

例えば、特開平5-333501号公報に記載の高分子量のレドックス化合物、WO98/33760号明細書、米国特許第4,923,787号明細書等に記載のフェニドンやヒドラジン系化合物、特開平5-249637号公報、特開平10-282615号公報及び独国特許第19629142A1号明細書等に記載のホワイトカプラーを用いることができる。また、特に現像液のpHを上げ、現像の迅速化を行う場合には独国特許第19618786A1号明細書、欧州特許第839623A1号明細書、欧州特許第842975A1号明細書、独国特許19806846A1号明細書及び仏国特許第2760460A1号明細書等に記載のレドックス化合物を用いることも好ましい。

【0104】

本発明においては、紫外線吸収剤としてモル吸光係数の高いトリアジン骨核を有する化合物を用いることが好ましく、例えば、以下の特許に記載の化合物を用いることができる。これらは、感光性層又は／及び非感光性に好ましく添加される。例えば、特開昭46-3335号公報、同55-152776号公報、特開平5-197074号公報、同5-232630号公報、同5-307232号公報、同6-211813号公報、同8-53427号公報、同8-234364号公報、同8-239368号公報、同9-31067号公報、同10-115898号公報、同10-147577号公報、同10-182621号公報、独国特許第19739797A号明細書、欧州特許第711804A号明細書及び特表平8-501291号公報等に記載されている化合物を使用できる。

【0105】

本発明の感光材料に用いることのできる結合剤又は保護コロイドとしては、ゼラチンを用いることが有利であるが、それ以外の親水性コロイドを単独であるいはゼラチンとともに用いることができる。好ましいゼラチンとしては、鉄、銅、亜鉛、マンガン等の不純物として含有される重金属は、好ましくは5ppm以下、更に好ましくは3ppm以下である。また、感光材料中に含まれるカルシウム量は、好ましくは20mg/m²以下、更に好ましくは10mg/m²以下、最も好ましくは5mg/m²以下である。

【0106】

本発明においては、親水性コロイド層中に繁殖して画像を劣化させる各種の黴や細菌を防ぐために、特開昭63-271247号公報に記載のような防菌・防黴剤を添加するのが好ましい。さらに、感光材料の被膜pHは4.0～7.0が好ましく、より好ましくは4.0～6.5である。

【0107】

本発明における写真構成層構成層中の総塗設ゼラチン量は 3 g/m^2 以上 6 g/m^2 以下であることが好ましく、 3 g/m^2 以上 5 g/m^2 以下であることが更に好ましい。また、超迅速処理した場合でも、現像進行性、及び定着漂白性、残色を満足するために、写真構成層全体の膜厚が $3\text{ }\mu\text{m}$ ～ $7.5\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、更に $3\text{ }\mu\text{m}$ ～ $6.5\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。乾燥膜厚の評価方法は、乾燥膜剥離前後の膜厚の変化、あるいは断面の光学顕微鏡や電子顕微鏡での観察により測定することができる。本発明において、現像進行性と乾燥速度を上げることが両立するために、膨潤膜厚が $8\text{ }\mu\text{m}$ ～ $19\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、更に $9\text{ }\mu\text{m}$ ～ $18\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。膨潤膜厚の測定としては、 35°C の水溶液中に乾燥した感光材料を浸し、膨潤して十分平衡に達した状態で打点方法にて測定することができる。本発明における塗布銀量は、 0.2 g/m^2 ～ 0.5 g/m^2 であることが好ましく、 0.2 g/m^2 ～ 0.45 g/m^2 であることが更に好ましく、 0.2 g/m^2 ～ 0.40 g/m^2 であることが最も好ましい。

【0108】

本発明においては、感光材料の塗布安定性向上、静電気発生防止、帯電量調節等の点から界面活性剤を感光材料に添加することができる。界面活性剤としてはアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤があり、例えば特開平5-333492号公報に記載のものが挙げられる。本発明に用いる界面活性剤としては、フッ素原子含有の界面活性剤が好ましい。特に、フッ素原子含有界面活性剤を好ましく用いることができる。これらのフッ素原子含有界面活性剤は単独で用いても、従来公知の他の界面活性剤と併用しても構わないが、好ましくは従来公知の他の界面活性剤との併用である。これらの界面活性剤の感光材料への添加量は特に限定されるものではないが、

一般的には、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$ である。

【0109】

本発明の感光材料は、感光材料をシート状に裁断する工程と、画像情報に応じて光を照射される露光工程と、前記光照射された感光材料を現像する現像工程とにより、画像を形成することができる。露光工程は、師団工程の前でも後でもよく、また露光しながら裁断してもよい。

本発明の感光材料は、通常のネガプリンターを用いたプリントシステムに使用される以外に、陰極線（CRT）を用いた走査露光方式にも適している。陰極線管露光装置は、レーザーを用いた装置に比べて、簡便でかつコンパクトであり、低コストになる。また、光軸や色の調整も容易である。画像露光に用いる陰極線管には、必要に応じてスペクトル領域に発光を示す各種発光体が用いられる。例えば赤色発光体、緑色発光体、青色発光体のいずれか1種、あるいは2種以上が混合されて用いられる。スペクトル領域は、上記の赤、緑、青に限定されず、黄色、橙色、紫色或いは赤外領域に発光する蛍光体も用いられる。特に、これらの発光体を混合して白色に発光する陰極線管がしばしば用いられる。

【0110】

感光材料が異なる分光感度分布を有する複数の感光性層を持ち、陰極性管も複数のスペクトル領域の発光を示す蛍光体を有する場合には、複数の色を一度に露光、即ち陰極線管に複数の色の画像信号を入力して管面から発光させてもよい。各色ごとの画像信号を順次入力して各色の発光を順次行わせ、その色以外の色をカットするフィルターを通して露光する方法（面順次露光）を採ってもよく、一般には、面順次露光の方が、高解像度の陰極線管を用いることができるため、高画質化のためには好ましい。

【0111】

本発明の感光材料は、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発光光源（SHG）等の単色高密度光を用いたデジタル走査露光方式が好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なも

のにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源（SHG）を使用することが好ましい。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが好ましい。

【0112】

このような走査露光光源を使用する場合、本発明の感光材料の分光感度極大波長は、使用する走査露光用光源の波長により任意に設定することができる。半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光学結晶を組合わけて得られるSHG光源では、レーザーの発振波長を半分にできるので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常の青、緑、赤の3つの波長領域に持たせることが可能である。このような走査露光における露光時間は、画素密度を400dpiとした場合の画素サイズを露光する時間として定義すると、好ましい露光時間としては 10^{-4} 秒以下、更に好ましくは 10^{-6} 秒以下である。

【0113】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、発光波長420nm～460nmの青色レーザーのコヒーレント光により像様露光する場合に効果を発現する。青色レーザーの中でも、青色半導体レーザーを用いることが特に好ましい。発行波長は430nm～450nmであることが、本発明の効果を際立たせる意味で好ましい。

レーザー光源として具体的には、波長430～460nmの青色半導体レーザー（2001年3月 第48回応用物理学関係連合講演会で日亜化学発表）、半導体レーザー（発振波長 約1060nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した約530nmの緑色レーザー、波長約685nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6738MG）、波長約650nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6501MG）などが好ましく用いられる。

【0114】

上記のような露光を施してから、発色現像を開始するまでのいわゆる潜像時間

は、9 秒以内の短時間にした場合に、本発明の効果が発現する。好ましくは6 秒以内の時間で大きな効果が得られる。露光装置と処理機が分離独立したシステムでは、潜像時間は長くなるために本発明の効果は発現しない。露光装置と処理機が合体したプリンターで、トータルのプリント時間を迅速にしたシステムにおいて、本発明の効果が発現する。

【0 1 1 5】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、以下の公知資料に記載の露光、現像システムと組み合わせることで好ましく用いることができる。現像システムとしては、特開平1 0 - 3 3 3 2 5 3 号公報に記載の自動プリント並びに現像システム、特開2 0 0 0 - 1 0 2 0 6 号公報に記載の感光材料搬送装置、特開平1 1 - 2 1 5 3 1 2 号公報に記載の画像読取装置を含む記録システム、特開平1 1 - 8 8 6 1 9 号公報並びに特開平1 0 - 2 0 2 9 5 0 号公報に記載のカラー画像記録方式からなる露光システム、特開平1 0 - 2 1 0 2 0 6 号公報に記載の遠隔診断方式を含むデジタルフォトプリントシステム、及び特願平1 0 - 1 5 9 1 8 7 号公報に記載の画像記録装置を含むフォトプリントシステムが挙げられる。

【0 1 1 6】

本発明に適用できる好ましい走査露光方式については、前記の表に掲示した特許に詳しく記載されている。

【0 1 1 7】

本発明においては、欧州特許E P 0 7 8 9 2 7 0 A 1 明細書や同E P 0 7 8 9 4 8 0 A 1 号明細書に記載のように、画像情報を付与する前に、予め、黄色のマイクロドットパターンを前露光し、複写規制を施しても構わない。

【0 1 1 8】

本発明の感光材料の処理には、特開平2 - 2 0 7 2 5 0 号公報の第2 6 頁右下欄1 行目～3 4 頁右上欄9 行目、及び特開平4 - 9 7 3 5 5 号公報の第5 頁左上欄1 7 行目～1 8 頁右下欄2 0 行目に記載の処理素材や処理方法が好ましく適用できる。また、この現像液に使用する保恒剤としては、前記の表に掲示した特許に記載の化合物が好ましく用いられる。

【0 1 1 9】

カラー現像処理は、カラー現像工程、脱銀工程、水洗又は安定浴工程及び乾燥工程からなり、各工程間にはリンス工程、中間水洗工程、中和工程などの補助的な工程を挿入することもできる。脱銀工程は漂白定着液による一工程処理によって行われる。また、水洗工程に代わる水洗代替安定浴のほかに画像安定化を目的とする画像安定浴を水洗又は安定浴工程と乾燥工程の間に設けることもできる。

【0120】

本発明は迅速処理適性を有する感光材料であり、迅速処理が好ましく適用される。発色現像時間は28秒以下、好ましくは25秒以下6秒以上、より好ましくは20秒以下6秒以上である。同様に、漂白定着時間は好ましくは30秒以下、更に好ましくは25秒以下6秒以上、より好ましくは20秒以下6秒以上である。また、水洗又は安定化時間は、好ましくは60秒以下、更に好ましくは40秒以下6秒以上である。

【0121】

なお、発色現像時間とは、感光材料が発色現像液中に入ってから次の処理工程の漂白定着液に入るまでの時間をいう。例えば、自動現像機などで処理される場合には、感光材料が発色現像液中に浸漬されている時間（いわゆる液中時間）と、感光材料が発色現像液を離れ次の処理工程の漂白定着浴に向けて空気中を搬送されている時間（いわゆる空中時間）との両者の合計を発色現像時間という。同様に、漂白定着時間とは、感光材料が漂白定着液中に入ってから次の水洗又は安定浴に入るまでの時間をいう。また、水洗又は安定化時間とは、感光材料が水洗又は安定化液中に入ってから乾燥工程に向けて液中にある時間（いわゆる液中時間）をいう。

【0122】

カラー現像処理組成物及びカラー現像液は、カラー現像主薬を含有する。カラー現像主薬としては、好ましい例は公知の芳香族第1級アミンカラー現像主薬、とくにp-フェニレンジアミン誘導体であり、代表例を以下に示す。

【0123】

- 1) N, N-ジエチル-p-フェニレンジアミン
- 2) 4-アミノ-3-メチル-N, N-ジエチルアニリン

- 3) 4-アミノ-N-(β -ヒドロキシエチル)-N-メチルアニリン
- 4) 4-アミノ-N-エチル-N-(β -ヒドロキシエチル)アニリン
- 5) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β -ヒドロキシエチル)アニリン
- 6) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アニリン
- 7) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)アニリン
- 8) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β -メタンスルホンアミドエチル)アニリン
- 9) 4-アミノ-N,N-ジエチル-3-(β -ヒドロキシエチル)アニリン
- 10) 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β -メトキシエチル)アニリン
- 11) 4-アミノ-3-メチル-N-(β -エトキシエチル)-N-エチルアニリン
- 12) 4-アミノ-3-メチル-N-(3-カルバモイルプロピル-N-n-プロピル)アニリン
- 13) 4-アミノ-N-(4-カルバモイルブチル-N-n-プロピル-3-メチル)アニリン
- 15) N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3-ヒドロキシピロリジン
- 16) N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3-(ヒドロキシメチル)ピロリジン
- 17) N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3-ピロリジンカルボキサミド

【0124】

上記p-フェニレンジアミン誘導体のうち特に好ましくは例示化合物5), 6), 7), 8) 及び12) であり、その中でも化合物5) と8) が好ましい。また、これらのp-フェニレンジアミン誘導体は、固体素材の状態では、通常硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、ナフタレンジスルホン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩

などの塩の形である。

処理剤中の芳香族第1級アミン現像主薬含有量は、使用液中の該現像主薬の濃度は現像液1L当たり2ミリモル～200ミリモル、好ましくは6ミリモル～100ミリモル、より好ましくは10ミリモル～40ミリモルとなるように加えられる。

【0125】

カラー現像剤には、対象とする感光材料の種類によって少量の亜硫酸イオンを含んだり、あるいは実質的に含まない場合もあるが、本発明においては、亜硫酸イオンを少量含むことが好ましい。亜硫酸イオンは顕著な保恒作用を持つ反面、過剰の場合にはカラー現像の過程で写真的性能に好ましくない影響をあたえることもある。

また、ヒドロキシルアミンを少量含有してもよい。ヒドロキシルアミン（通常塩酸塩や硫酸塩の形で用いるが、以下塩の形を省略する）を含んでいると、亜硫酸イオンと同様に現像液の保恒剤として作用するが、同時にヒドロキシルアミン自身の銀現像活性のために写真特性に影響することもあるので、この添加量も少量に留める必要がある。

【0126】

また、リンス液量は、感光材料の特性（例えばカプラー等使用素材による）や用途、リンス液（水洗水）温度、リンス液（水洗タンク）の数（段数）、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式におけるリンス液タンク（水洗タンク）数と水量の関係は、ジャーナル・オブ・ザ・ソサエティ・オブ・モーション・ピクチャー・アンド・テレヴィジョン・エンジニアズ（Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers）第64巻、p. 248～253（1955年5月号）に記載の方法で、求めることができる。

【0127】

多段向流方式によれば、リンス液量を大巾に減少でき、タンク内での水の滞留時間増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等

の問題が生じるので、その解決策として、後述する防菌防黴剤を含有するリンス液が好ましい。

【0128】

そして、現像処理が施されたハロゲン化銀カラー写真感光材料は、乾燥工程などの後処理が行われる。乾燥工程では、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の画像膜への水分の持込み量を減じる観点から現像処理（リンス工程）を行った後すぐにスクイズローラや布などで水分を吸収することで乾燥を早めることも可能である。また当然のことではあるが、温度を高くすることや吹きつけノズルの形状を変更し乾燥風を強くすることなどで乾燥を早めることが可能である。更に、特開平3-157650号公報に記載されているように、乾燥風の感光材料への送風角度の調整や、排出風の除去方法によっても乾燥を早めることができる。

【0129】

【実施例】

以下に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0130】

実施例1

（乳剤B-1の調製）

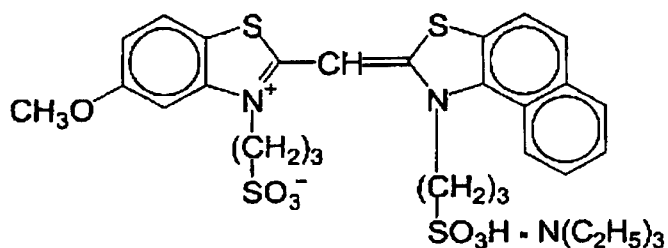
攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、体積荷重平均球相直径 $0.54\mu\text{m}$ 、変動係数10%の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が60%の時点から80%の時点にかけて、 $\text{Cs}_2[\text{Os}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ 水溶液を出来上がりのハロゲン化銀1モルあたりOs量が 3.1×10^{-9} モルになる量を添加し、硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり2.5モル%）および $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ を出来上がりのハロゲン化銀1モルあたりRu量が 2×10^{-5} モルになる量添加した。硝酸銀の添加が83%の時点から88%の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ を出来上がりのハロゲン化銀1モルあたりIr量が 4.8×10^{-8} モルになる量を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルフ

オン酸ナトリウムと増感色素 A および増感色素 B を添加し、増感剤として硫化金コロイド分散物を用い最適になるように熟成した。更に本発明の一般式 (III) の化合物である 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールおよび 1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを各々ハロゲン化銀 1 モル当たり 1.8×10^{-4} モル添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 B-1 とした。

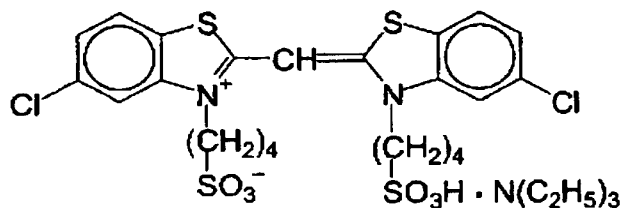
【0131】

【化 7】

(増感色素 A)



(増感色素 B)



【0132】

(乳剤 B-2 の調製)

乳剤 B-1 とは、硝酸銀の添加が 94% 終了した時点で沃化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 0.3 モル%）を添加したことのみ異なる乳剤を調製し、これを乳剤 B-2 とした。

【0133】

(乳剤 B-3 の調製)

乳剤 B-1 とは、硝酸銀の添加が 82% の時点から 88% の時点にかけて添加する $K_2[IrCl_6]$ 水溶液の量を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir

量が 2.3×10^{-8} モルになる量に変更し、更に硝酸銀の添加が 92% の時点から 98% の時点にかけて、 $K_2 [Ir (H_2O) Cl_5]$ 水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が 3.2×10^{-6} モルになる量を添加したことの異なる乳剤を調製し、これを乳剤 B-3 とした。

【0134】

(乳剤 B-4 の調製)

乳剤 B-1 とは、硝酸銀の添加が 82% の時点から 88% の時点にかけて添加する $K_2 [Ir Cl_6]$ 水溶液の量を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が 1.0×10^{-8} モルになる量に変更し、更に硝酸銀の添加が 92% の時点から 98% の時点にかけて、 $K_2 [Ir (H_2O) Cl_5]$ 水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が 6.7×10^{-7} モルになる量を添加したことの異なる乳剤を調製し、これを乳剤 B-4 とした。

【0135】

(乳剤 B-5 の調製)

乳剤 B-1 とは、硝酸銀の添加が 82% の時点から 88% の時点にかけて添加する $K_2 [Ir Cl_6]$ 水溶液の量を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が 1.0×10^{-8} モルになる量に変更し、更に硝酸銀の添加が 92% の時点から 98% の時点にかけて、 $K_2 [Ir (methylthiazole) Cl_5]$ 水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が 6.7×10^{-7} モルになる量を添加したことの異なる乳剤を調製し、これを乳剤 B-5 とした。

【0136】

(乳剤 B-6 の調製)

乳剤 B-1 とは、硝酸銀の添加が 82% の時点から 88% の時点にかけて添加する $K_2 [Ir Cl_6]$ 水溶液の量を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が 1.0×10^{-8} モルになる量に変更し、更に硝酸銀の添加が 92% の時点から 98% の時点にかけて、 $K_2 [Ir (2-Chloro 5-fluorothiazole-5-methylthiazole) Cl_5]$ 水溶液を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が 6.7×10^{-7} モルになる量を添加したことの異なる乳剤を調製し、これを乳剤 B-6 とした。

【0 1 3 7】

(乳剤 B - 7 の調製)

乳剤 B - 3 とは、硝酸銀の添加が 9 4 % 終了した時点で沃化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 0 . 3 モル %）を添加したことの異なる乳剤を調製し、これを乳剤 B - 7 とした。

【0 1 3 8】

(乳剤 B - 8 の調製)

乳剤 B - 4 とは、硝酸銀の添加が 9 4 % 終了した時点で沃化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 0 . 3 モル %）を添加したことの異なる乳剤を調製し、これを乳剤 B - 8 とした。

【0 1 3 9】

(乳剤 B - 9 の調製)

乳剤 B - 5 とは、硝酸銀の添加が 9 4 % 終了した時点で沃化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 0 . 3 モル %）を添加したことの異なる乳剤を調製し、これを乳剤 B - 9 とした。

【0 1 4 0】

(乳剤 B - 1 0 の調製)

乳剤 B - 6 とは、硝酸銀の添加が 9 4 % 終了した時点で沃化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 0 . 3 モル %）を添加したことの異なる乳剤を調製し、これを乳剤 B - 1 0 とした。

【0 1 4 1】

(乳剤 B - 1 1 の調製)

乳剤 B - 1 とは、硝酸銀の添加が 4 4 % 終了した時点で沃化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 0 . 3 モル %）を添加したことの異なる乳剤を調製し、これを乳剤 B - 1 1 とした。

【0 1 4 2】

(乳剤 G - 1 の調製)

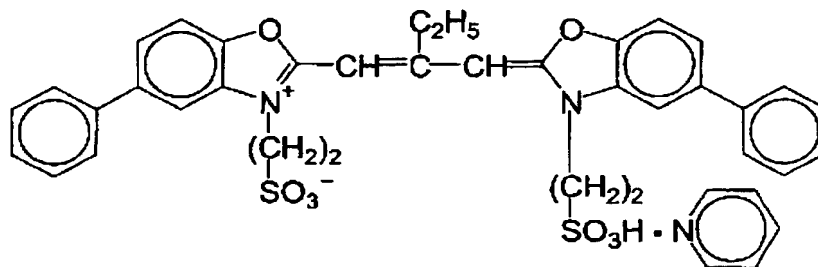
攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径 0 . 4 0 μ m、変動係数 1 0 % の立方体高塩化銀乳剤を調製

した。但し、硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、 $K_4[Ru(CN)_6]$ を出来上がりのハロゲン化銀1モルあたりRu量が 3.0×10^{-5} モルになる量を添加した。硝酸銀の添加が80%の時点から100%の時点にかけて、臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり4モル%）を添加した。硝酸銀の添加が83%の時点から88%の時点にかけて、 $K_2[IrCl_6]$ を出来上がりのハロゲン化銀1モルあたりIr量が 5.0×10^{-8} モルになる量を添加した。硝酸銀の添加が90%終了した時点で沃化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり0.2モル%）を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを添加し、増感剤として硫化金コロイド分散物を用い最適になるように熟成した。更に増感色素D、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールおよび臭化カリウムを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤G-1とした。

【0143】

【化8】

(増感色素D)



【0144】

(乳剤R-1の調製)

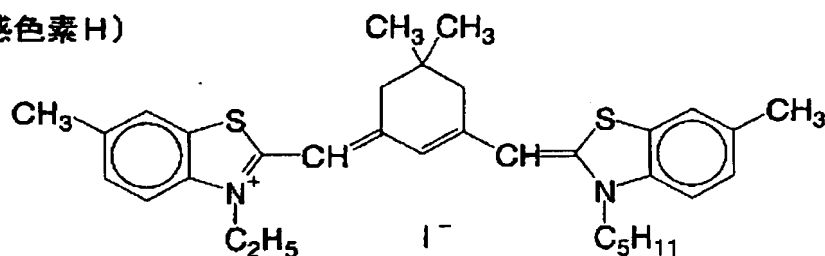
攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径 $0.35 \mu m$ 、変動係数10%の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、 $K_4[Ru(CN)_6]$ を出来上がりのハロゲン化銀1モルあたりRu量が 3×10^{-5} モルになる量を添加した。硝酸銀の添加が80%の時点から100%の時点にかけて

、臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 4.3 モル%）を添加した。硝酸銀の添加が 83% の時点から 88% の時点にかけて、 $K_2[IrCl_6]$ を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が 5×10^{-9} モルになる量を添加した。硝酸銀の添加が 90% 終了した時点で沃化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 0.15 モル%）を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを添加し、硫黄増感剤としてチオ硫酸ナトリウム 5 水和物と金増感剤としてビス（1,4,5-トリメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオラート）オーレート（I）テトラフルオロボレートを用い最適になるように熟成した。更に増感色素 H、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-（5-メチルウレイドフェニル）-5-メルカプトテトラゾール、化合物 I および臭化カリウムを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 R-1 とした。

【0145】

【化9】

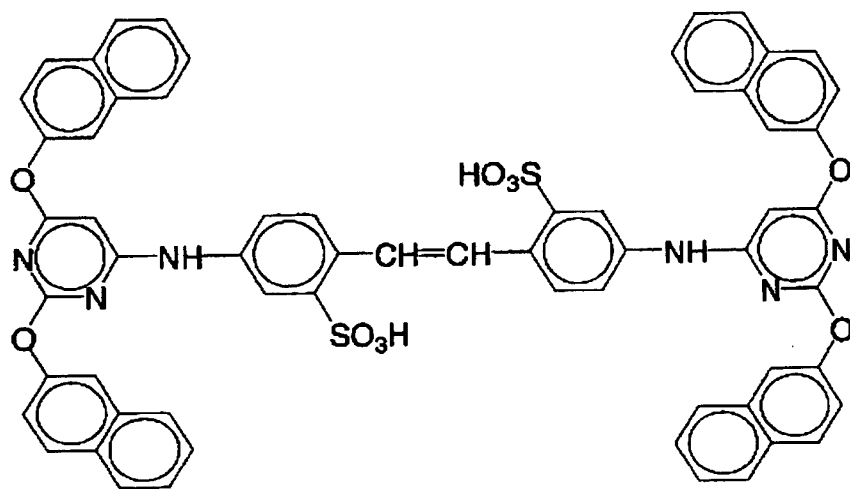
(増感色素 H)



【0146】

【化10】

(化合物1)



【0147】

紙の両面をポリエチレン樹脂で被覆してなる支持体の表面に、コロナ放電処理を施した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗層を設け、さらに第一層～第七層の写真構成層を順次塗設して、以下に示す層構成のハロゲン化銀カラー写真感光材料の試料を作製した。各写真構成層用の塗布液は、以下のようにして調製した。

【0148】

第一層塗布液調製

イエローカプラー (Ex Y) 57 g、色像安定剤 (Cpd-1) 7 g、色像安定剤 (Cpd-2) 4 g、色像安定剤 (Cpd-3) 7 g、色像安定剤 (Cpd-8) 2 g を溶媒 (Sol v-1) 21 g 及び酢酸エチル 80 ml に溶解し、この液を 4 g のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む 23.5 質量%ゼラチン水溶液 220 g 中に高速攪拌乳化機 (ディゾルバー) で乳化分散し、水を加えて 900 g の乳化分散物 A を調製した。

一方、前記乳化分散物 A と乳剤 B-1 を混合溶解し、後記組成となるように第一層塗布液を調製した。乳剤塗布量は、銀量換算塗布量を示す。

【0149】

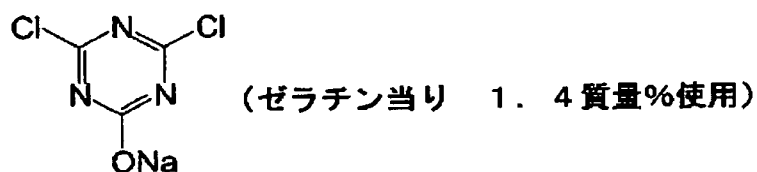
第二層～第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼ

ラチン硬化剤としては、1-オキシ-3,5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩 (H-1)、(H-2)、(H-3) を用いた。また、各層に Ab-1、Ab-2、Ab-3、及び Ab-4 をそれぞれ全量が 15.0 mg/m^2 、 60.0 mg/m^2 、 5.0 mg/m^2 及び 10.0 mg/m^2 となるように添加した。

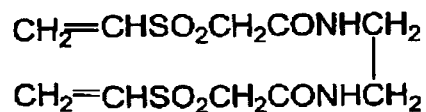
【0150】

【化11】

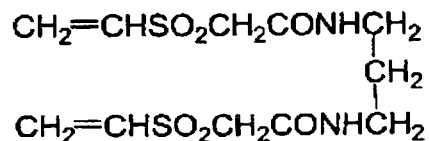
(H-1) 硬膜剤



(H-2) 硬膜剤



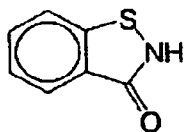
(H-3) 硬膜剤



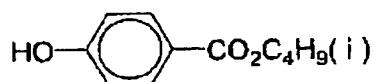
【0151】

【化 1 2】

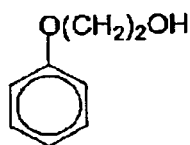
(A b - 1) 防腐剤



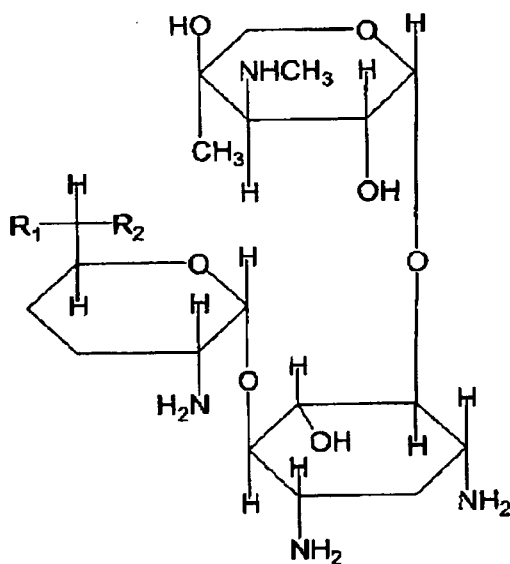
(A b - 2) 防腐剤



(A b - 3) 防腐剤



(A b - 4) 防腐剤



	R ₁	R ₂
a	—CH ₃	—NHCH ₃
b	—CH ₃	—NH ₂
c	—H	—NH ₂
d	—H	—NHCH ₃

a, b, c, d の 1 : 1 : 1 : 1 混合物 (モル比)

【0 1 5 2】

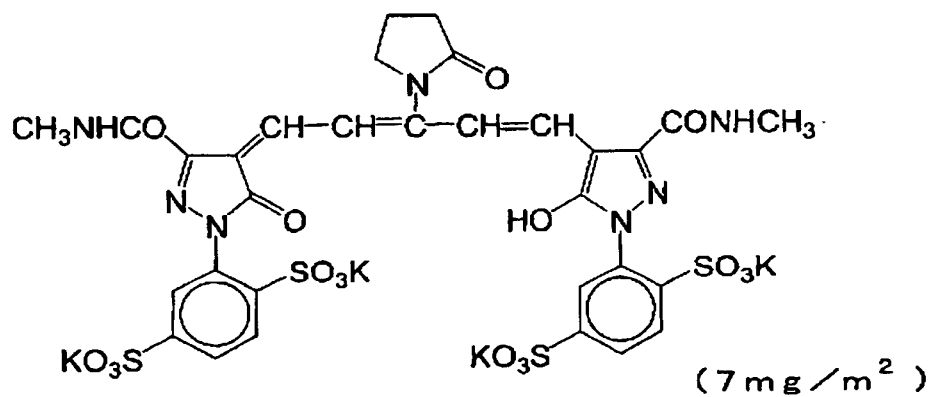
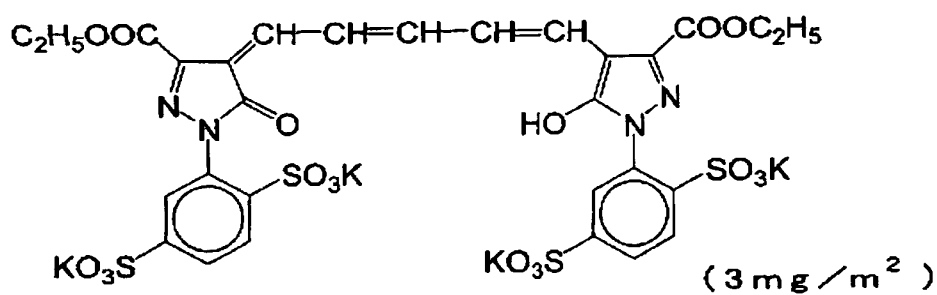
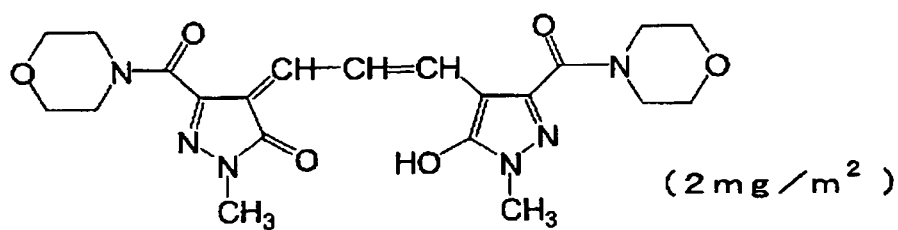
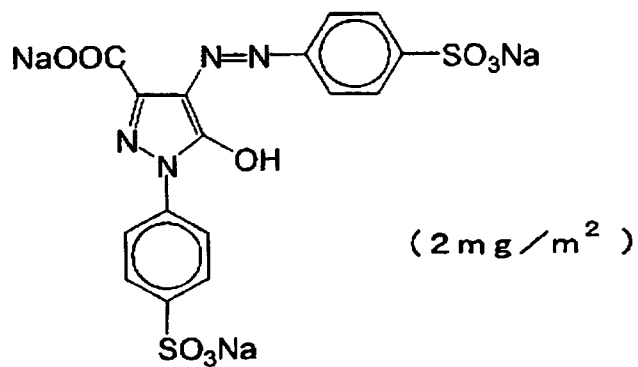
また、緑感性乳剤層および赤感性乳剤層に対し、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールを、それぞれハロゲン化銀1モル当り 1.0×10^{-3} モルおよび 5.9×10^{-4} モル添加した。さらに、第二層、第四層および第六層にも1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールを、それぞれ 0.2 mg/m^2 、 0.2 mg/m^2 および 0.6 mg/m^2 となるように添加した。

赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体ラテックス (質量

比 1 : 1、平均分子量 2 0 0 0 0 0 ~ 4 0 0 0 0 0) を 0. 0 5 g / m² 添加した。また、第二層、第四層および第六層にカテコール-3, 5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ 6 m g / m²、6 m g / m²、1 8 m g / m² となるように添加した。また、イラジエーション防止のために、以下の染料（カッコ内は塗布量を表す）を添加した。

【 0 1 5 3 】

【化 1 3】



【 0 1 5 4 】

(層構成)

以下に、各層の構成を示す。数字は塗布量（ g/m^2 ）を表す。ハロゲン化銀乳剤は、銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙

[第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料（ TiO_2 ；含有率 16 質量%、 ZnO ；含有率 4 質量%）と蛍光増白剤（4，4'-ビス（5-メチルベンゾオキサゾリル）スチルベン。含有率 0.03 質量%）、青味染料（群青）を含む]

第一層（青感性乳剤層）

乳剤 B-1	0.19
ゼラチン	1.00
イエローカプラー（Ex Y）	0.46
色像安定剤（Cpd-1）	0.06
色像安定剤（Cpd-2）	0.03
色像安定剤（Cpd-3）	0.06
色像安定剤（Cpd-8）	0.02
溶媒（Sol v-1）	0.17

【0155】

第二層（混色防止層）

ゼラチン	0.50
混色防止剤（Cpd-4）	0.05
色像安定剤（Cpd-5）	0.01
色像安定剤（Cpd-6）	0.06
色像安定剤（Cpd-7）	0.01
溶媒（Sol v-1）	0.03
溶媒（Sol v-2）	0.11

【0156】

第三層（緑感性乳剤層）

乳剤 G-1	0.12
ゼラチン	1.36

マゼンタカップラー (E x M)	0. 1 5
紫外線吸収剤 (U V - A)	0. 1 4
色像安定剤 (C p d - 2)	0. 0 2
色像安定剤 (C p d - 4)	0. 0 0 2
色像安定剤 (C p d - 6)	0. 0 9
色像安定剤 (C p d - 8)	0. 0 2
色像安定剤 (C p d - 9)	0. 0 3
色像安定剤 (C p d - 1 0)	0. 0 1
色像安定剤 (C p d - 1 1)	0. 0 0 0 1
溶媒 (S o l v - 3)	0. 1 1
溶媒 (S o l v - 4)	0. 2 2
溶媒 (S o l v - 5)	0. 2 0

【0 1 5 7】

第四層 (混色防止層)

ゼラチン	0. 3 6
混色防止層 (C p d - 4)	0. 0 3
色像安定剤 (C p d - 5)	0. 0 0 6
色像安定剤 (C p d - 6)	0. 0 5
色像安定剤 (C p d - 7)	0. 0 0 4
溶媒 (S o l v - 1)	0. 0 2
溶媒 (S o l v - 2)	0. 0 8

【0 1 5 8】

第五層 (赤感性乳剤層)

乳剤 R - 1	0. 1 0
ゼラチン	1. 1 1
シアンカップラー (E x C - 2)	0. 1 3
シアンカップラー (E x C - 3)	0. 0 3
色像安定剤 (C p d - 1)	0. 0 5
色像安定剤 (C p d - 6)	0. 0 6

色像安定剤 (C p d - 7)	0 . 0 2
色像安定剤 (C p d - 9)	0 . 0 4
色像安定剤 (C p d - 1 0)	0 . 0 1
色像安定剤 (C p d - 1 4)	0 . 0 1
色像安定剤 (C p d - 1 5)	0 . 1 2
色像安定剤 (C p d - 1 6)	0 . 0 3
色像安定剤 (C p d - 1 7)	0 . 0 9
色像安定剤 (C p d - 1 8)	0 . 0 7
溶媒 (S o l v - 5)	0 . 1 5
溶媒 (S o l v - 8)	0 . 0 5

【 0 1 5 9 】

第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン	0 . 4 6
紫外線吸収剤 (U V - B)	0 . 4 5
化合物 (S 1 - 4)	0 . 0 0 1 5
溶媒 (S o l v - 7)	0 . 2 5

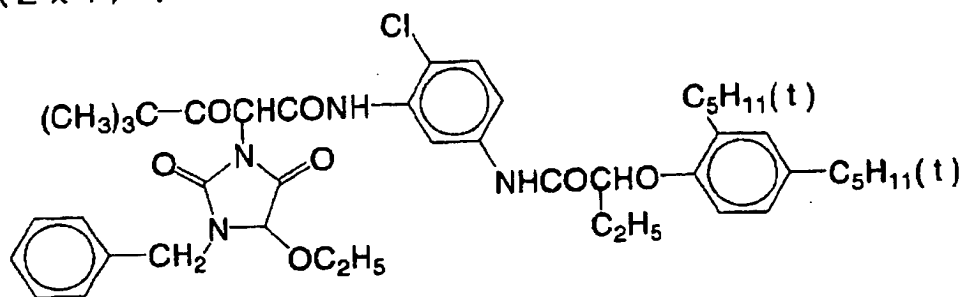
第七層 (保護層)

ゼラチン	1 . 0 0
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度 1 7 %)	0 . 0 4
流動パラフィン	0 . 0 2
界面活性剤 (C p d - 1 3)	0 . 0 1

【 0 1 6 0 】

【化 14】

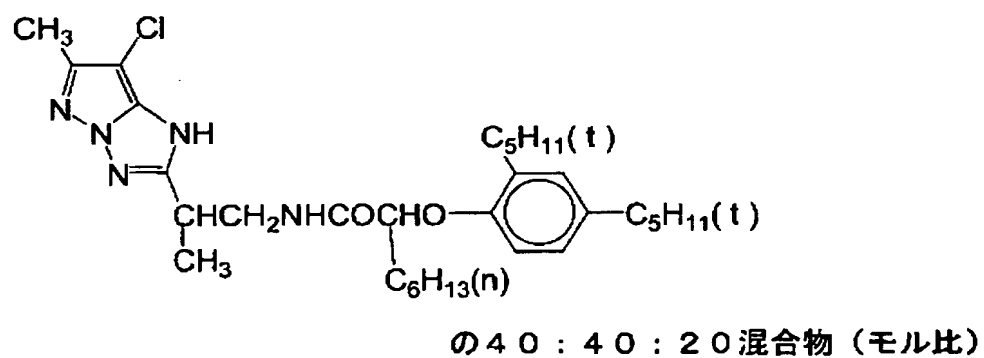
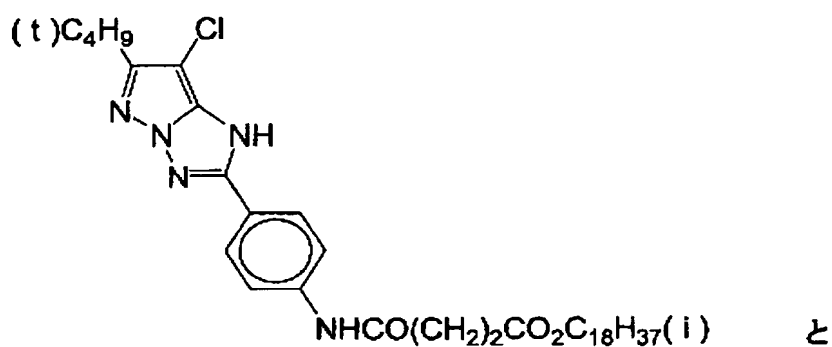
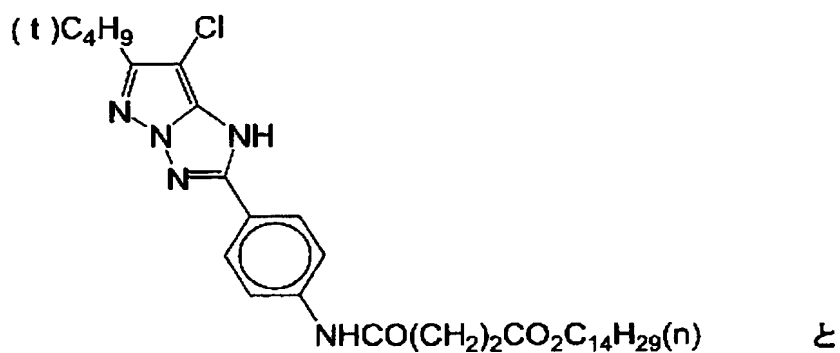
(E x Y) イエローカブラー



【0161】

【化15】

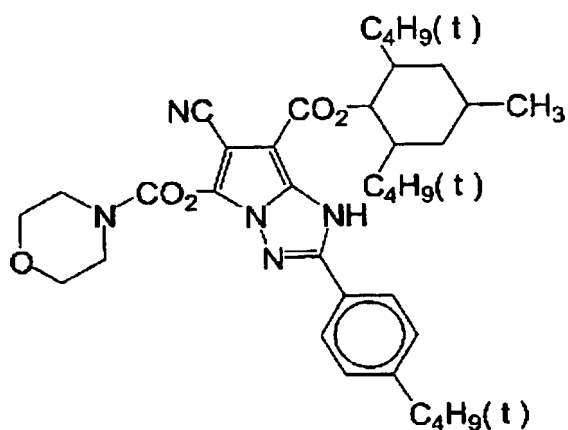
(E x M) マゼンタカラー



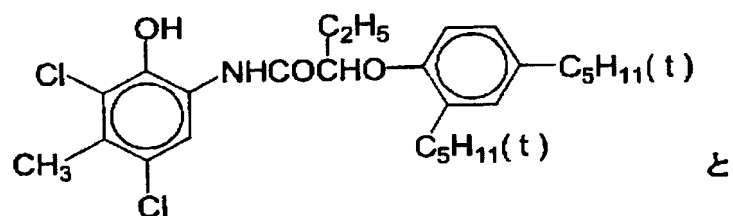
【0162】

【化16】

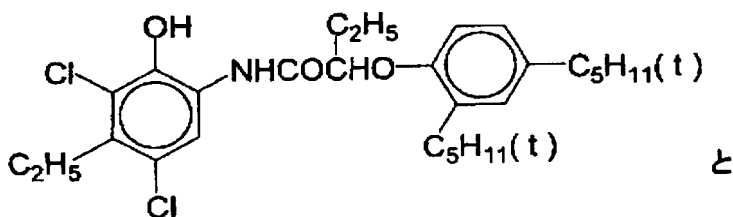
(ExC-2) シアンカブラー



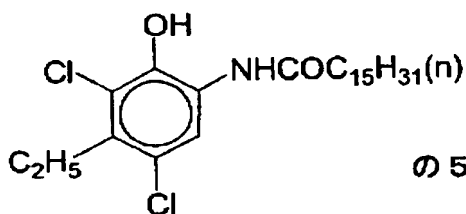
(ExC-3) シアンカブラー



と



と

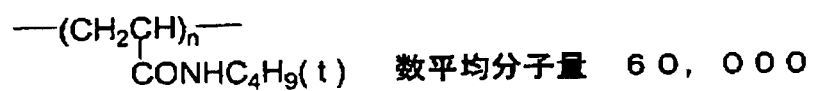


の 50 : 25 : 25 混合物 (モル比)

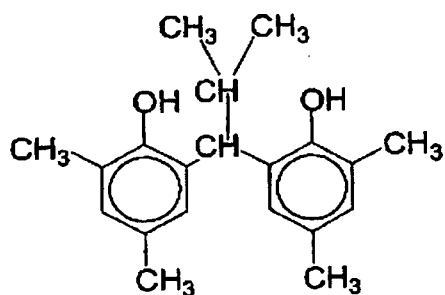
【0163】

【化 17】

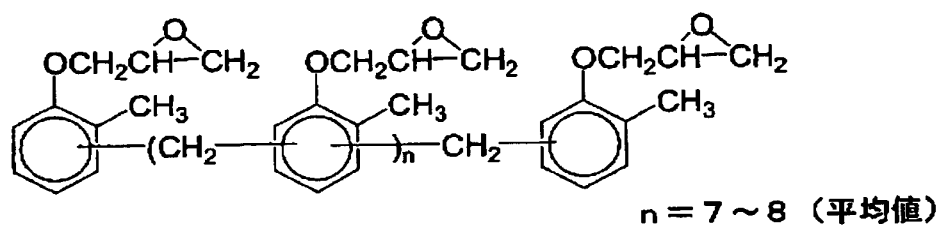
(C p d - 1) 色像安定剤



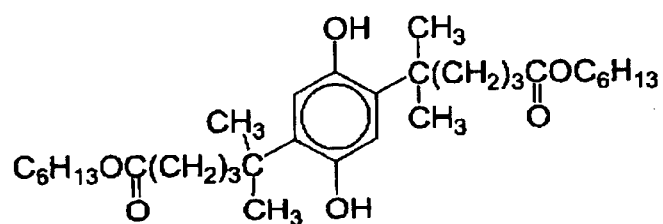
(C p d - 2) 色像安定剤



(C p d - 3) 色像安定剤



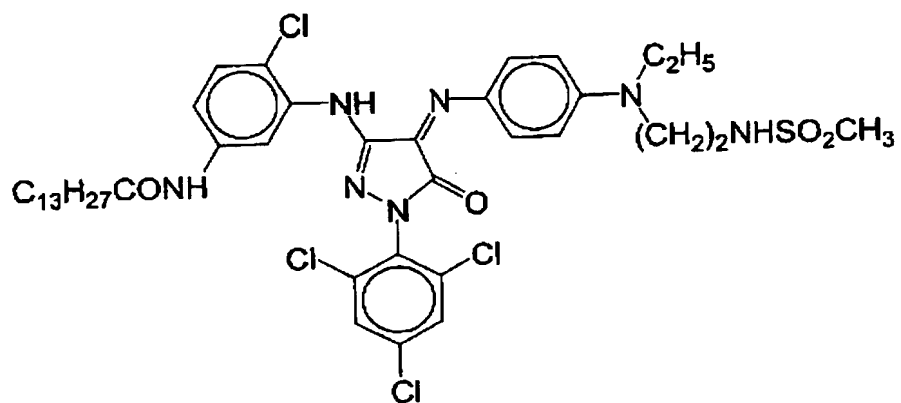
(C p d - 4) 混色防止剤



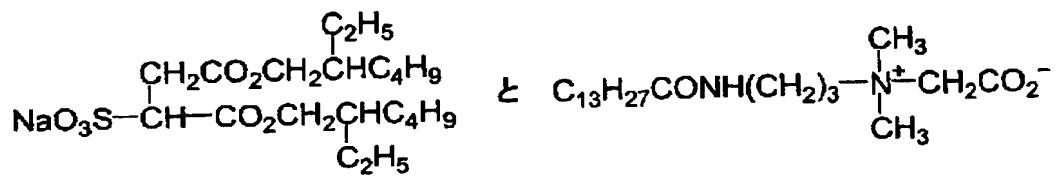
【0164】

【化 19】

(C p d - 11)



(C p d - 13) 界面活性剤

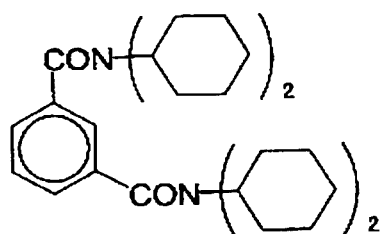


の 7 : 3 混合物 (モル比)

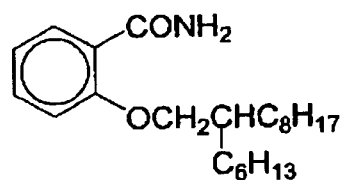
【0166】

【化 20】

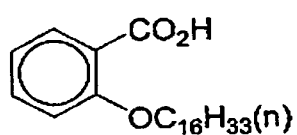
(Cpd-14)



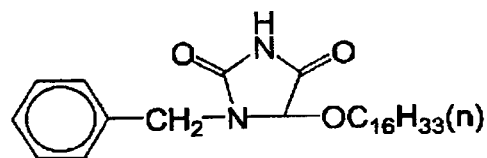
(Cpd-15)



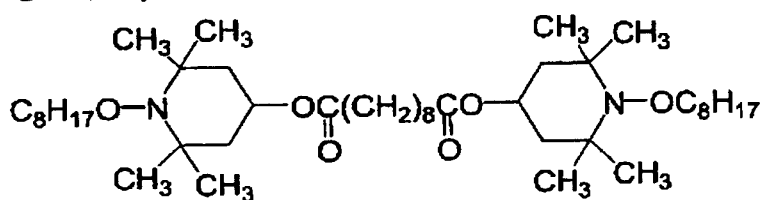
(Cpd-16)



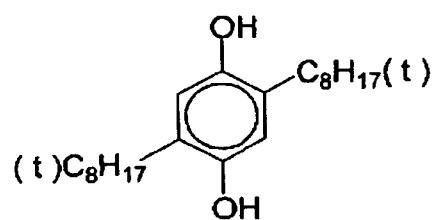
(Cpd-17)



(Cpd-18)



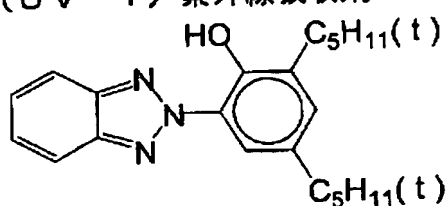
(Cpd-19) 混色防止剤



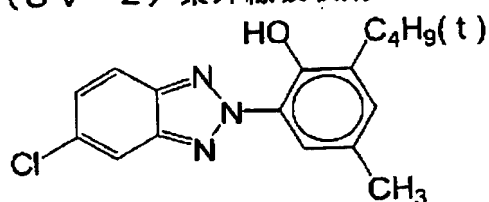
【0167】

【化 2 1】

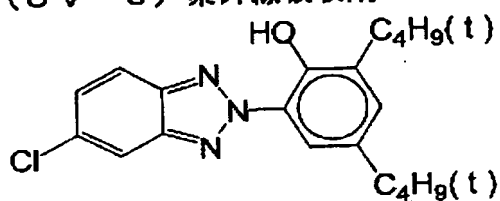
(UV-1) 紫外線吸収剤



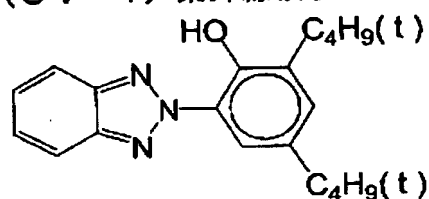
(UV-2) 紫外線吸収剤



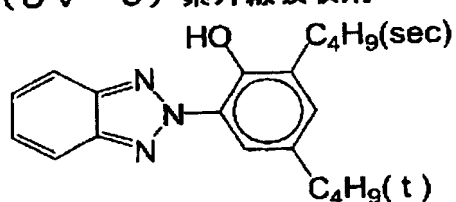
(UV-3) 紫外線吸収剤



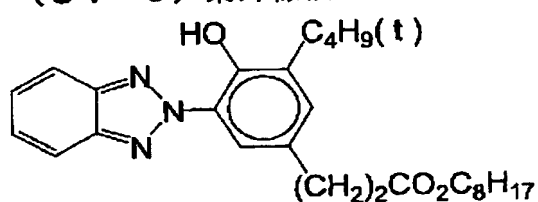
(UV-4) 紫外線吸収剤



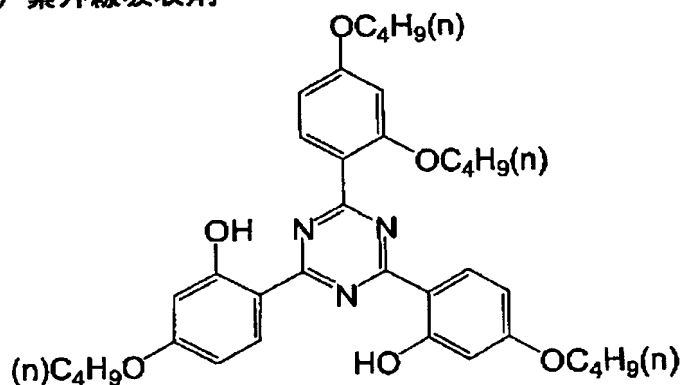
(UV-5) 紫外線吸収剤



(UV-6) 紫外線吸収剤



(UV-7) 紫外線吸収剤



UV-A : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4=4/2/2/3 の混合物 (質量比)

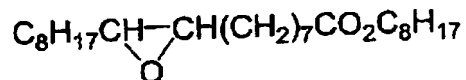
UV-B : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4/UV-5/UV-6=9/3/3/4/5/3 の混合物 (質量比)

UV-C : UV-2/UV-3/UV-6/UV-7=1/1/1/2 の混合物 (質量比)

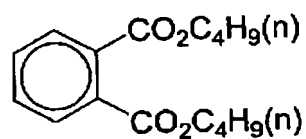
【 0 1 6 8 】

【化 2 2】

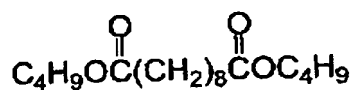
(S o l v - 1)



(S o l v - 2)



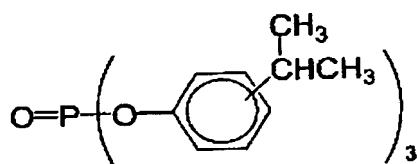
(S o l v - 3)



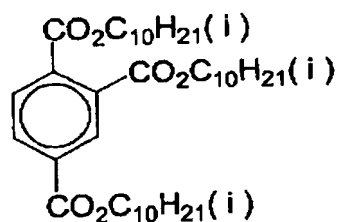
(S o l v - 4)



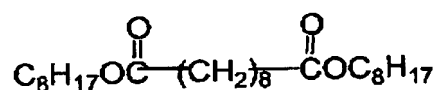
(S o l v - 5)



(S o l v - 7)



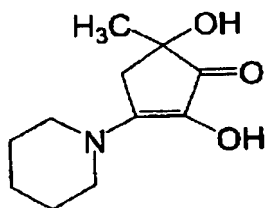
(S o l v - 8)



【0 1 6 9】

【化 2 3】

(S 1 - 4)



【0 1 7 0】

以上のようにして得られた試料を、試料 101 とした。試料 101 とは青感性

乳剤層の乳剤をそれぞれ表 2 のように替えた試料も同様に作製し試料 1 0 2 から 1 1 2 とした。

【0 1 7 1】

各試料に対し、シート状に裁断したものを搬送しながら、中濃度のグレー相当の露光を与えた後下記処理工程にて連続処理を行い、平衡状態の処理液を作成した。連続処理後、さらに各試料は後述する圧力増感筋評価用の露光を与え、作成した処理液を用いて下記工程により処理を行った。このときの処理を処理 A とする。

【0 1 7 2】

現像処理—A

富士写真フイルム社製ミニラボプリンタープロセッサ— フロンティア 3 3 0 を用いて、下記処理工程、処理組成にて、カラー現像タンク液量の 3 倍量を補充するまで連続処理を行った。この処理を処理 A と呼ぶ。なお、フロンティア 3 3 0 の搬送速度を 2 7 . 9 mm / 秒に増大し、カラー現像及び漂白定着処理槽の処理ラックを改造した。更に、リンス処理槽及び処理ラックを、特開 2 0 0 2 - 5 5 4 2 2 号に記載のブレード搬送方式に改造し、液循環方向を下方向に変更し（特願 2 0 0 1 - 1 4 7 8 1 4 号に記載の形態）、タンク底部にプリーツ状循環フィルターを装着した。

【0 1 7 3】

< 現像処理条件—A >

処理工程	温度	時間	補充量
カラー現像	4 5 . 0 ℃	2 5 秒	4 5 m l / m ²
漂白定着	4 0 . 0 ℃	2 5 秒	A 剤 1 7 . 5 m l / m ² B 剤 1 7 . 5 m l / m ²
リンス (1)	4 0 . 0 ℃	7 秒	—
リンス (2)	4 0 . 0 ℃	4 秒	—
リンス (3)	4 0 . 0 ℃	4 秒	—
リンス (4)	4 0 . 0 ℃	7 秒	1 7 5 m l / m ²
乾燥	8 0 ℃	2 0 秒	

【0174】

<カラー現像液>

	タンク液	補充液
陽イオン交換水	800 ml	800 ml
ジメチルポリシロキサン系界面活性剤 (シリコーンKF351A/信越化学工業(株)製)	0.05 g	0.05 g
水酸化カリウム	4.0 g	9.0 g
水酸化ナトリウム	2.0 g	6.0 g
エチレンジアミン四酢酸	4.0 g	4.0 g
タイロン	0.5 g	0.5 g
塩化カリウム	19.0 g	—
臭化ナトリウム	0.036 g	—
P-1 (下記化合物)	1.5 g	2.9 g
S-1 (下記化合物)	3.5 g	9.0 g
p-トルエンスルホン酸ナトリウム	15.0 g	15.0 g
亜硫酸ナトリウム	0.2 g	0.2 g
m-カルボキシスルフィン酸	2.0 g	3.6 g
ジナトリウム-N,N-ビス (スルホナート エチル) ヒドロキシルアミン	5.0 g	10.8 g
N-エチル-N-(β -メタンスルホンアミド エチル)-3-メチル-4-アミノアニリン ・3/2 硫酸塩・1 水塩	6.7 g	17.3 g
炭酸カリウム	26.3 g	26.3 g
水を加えて	1000 ml	1000 ml
pH (25℃/水酸化カリウム、硫酸にて調整)	10.12	10.26

【0175】

<漂白定着液>

	タンク液	補充液A	補充液B
水	650 ml	300 ml	300 ml
チオ硫酸アンモニウム (750g/l)	97.0 ml	—	376.0 ml

重亜硫酸アンモニウム液(65%)	1 3 . 0 g	—	1 8 5 . 5 m l
亜硫酸アンモニウム	2 1 . 0 g	—	—
エチレンジアミン四酢酸 (III) アンモニウム	3 7 . 0 g	1 8 4 . 0 g	—
エチレンジアミン四酢酸	1 . 6 g	0 . 4 g	1 0 . 0 g
m-カルボキシスルフィン酸	3 . 0 g	1 4 . 0 g	—
硝酸	5 . 2 g	2 5 . 0 g	—
コハク酸	6 . 7 g	3 3 . 0 g	—
イミダゾール	1 . 3 g	—	—
アンモニア水 (2 7 %)	3 . 4 g	—	3 6 . 0 g
水を加えて	1 0 0 0 m l	1 0 0 0 m l	1 0 0 0 m l
pH (2 5 °C / アンモニア、硝酸調整)	5 . 9	2 . 5	5 . 7 5

【0 1 7 6】

<リンス> タンク液と補充液共通

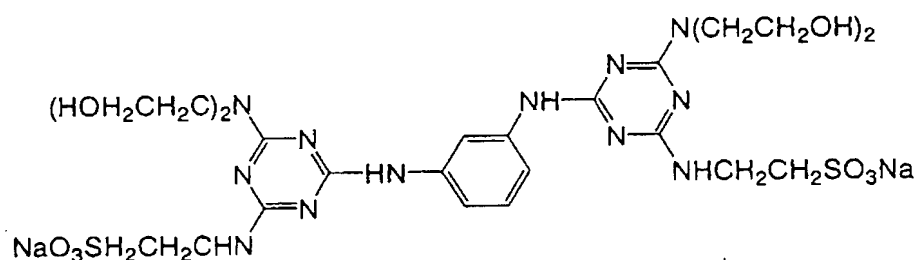
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム 0 . 0 2 g

脱イオン水 (導電率 5 μ s / c m 以下) 1 0 0 0 m l

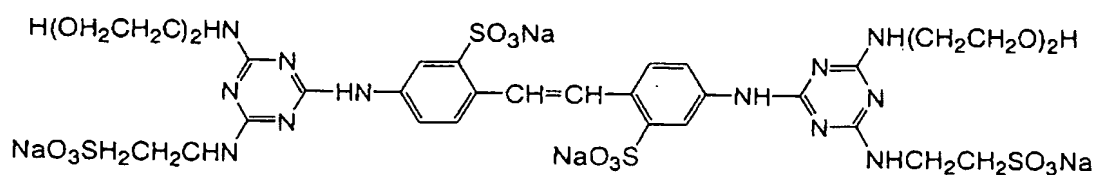
【0 1 7 7】

【化 2 4】

P-1



S-1



【0 1 7 8】

なお、カラー現像濃縮補充液は、自動現像機の自動希釈装置によって濃縮処理剤を 3. 8 4 倍に水で希釈して補充液とした。また、漂白定着濃縮液のパート A 及びパート B を、同様に水で 1. 5 倍に希釈して漂白定着補充液とした。

【0 1 7 9】

各試料につき、階段状にイエロー発色を呈する様に露光を与え、上記処理 A にて処理を行ったものにつき圧力増感レベルを評価した結果を表 2 に示した。ここで処理 A における各試料の搬送は、シート搬送により行われた。圧力増感筋の評価は 1 0 人の評価者で下記基準にて採点した値の平均値とした。このときいずれの試料においても未露光部でのイエロー筋は生じておらず、したがって評価結果はいずれの試料においても圧力被りではなく圧力増感に関するものである。また、上記処理 A に対し、搬送速度を 1 5 mm/秒、処理温度を 3 8. 5℃に変更したことのみ異なる処理を処理 A' とし、処理 A' にて同様の圧力増感筋を評価した結果を併せて表 2 に示した。

圧力増感レベルの評価基準は下記に依った。

【0 1 8 0】

圧力増感レベル判定基準

- 5：イエロー増感筋が全く認められない。
- 4：イエロー増感筋が僅かに認められるが良いレベル。
- 3：イエロー増感筋が認められるが実用上問題なし。
- 2：イエロー増感筋が認められ問題レベル。
- 1：イエロー増感筋がはっきり認められ、かなり問題なレベル。

【0 1 8 1】

【表 2】

表 2

試料	乳剤	沃化銀相(形成時期)	一般式(I)の化合物	圧力増感筋レベル		本願との関係
				処理A	処理A'	
101	B-1	なし	なし	1.6	3.7	比較例
102	B-2	有リ(粒子94%形成後)	なし	3.5	3.7	本発明
103	B-3	なし	K2[Ir(5-methylthiazole)Cl5]	3.8	4.2	本発明
104	B-4	なし	K2[Ir(H2O)Cl5]	3.5	3.8	本発明
105	B-5	なし	K2[Ir(methylthiazole)Cl5]	3.4	3.7	本発明
106	B-6	なし	K2[Ir(2-chloro-5-fluorothiazole-5-methylthiazole)Cl5]	4.1	4.3	本発明
107	B-7	有リ(粒子94%形成後)	K2[Ir(5-methylthiazole)Cl5]	4.2	4.3	本発明
108	B-8	有リ(粒子94%形成後)	K2[Ir(H2O)Cl5]	4.0	4.2	本発明
109	B-9	有リ(粒子94%形成後)	K2[Ir(methylthiazole)Cl5]	4.0	4.1	本発明
110	B-10	有リ(粒子94%形成後)	K2[Ir(2-chloro-5-fluorothiazole-5-methylthiazole)Cl5]	4.2	4.3	本発明
111	B-11	有リ(粒子44%形成後)	なし	3.0	3.7	本発明

【0182】

表2からは本発明の効果は明らかである。即ち本発明の沃化銀、および一般式(I)の化合物のいずれも有していないハロゲン化銀乳剤を用いた試料101に対し、本発明の沃化銀を有するハロゲン化銀乳剤を用いた試料102および試料111、あるいは本発明の一般式(I)の化合物を有するハロゲン化銀を用いた試料103～105、さらには沃化銀及び本発明の一般式(I)の化合物の両者を有するハロゲン化銀乳剤試料106～試料110はいずれも圧力増感筋が改善されていることがわかる。なかでも沃化銀及び本発明の一般式(I)の化合物の両者を有するハロゲン化銀乳剤試料106～試料110の改善効果が高いことが表2に示されている。また、沃化銀形成位置はハロゲン化銀粒子の表面近くの方がより改善効果が大きいことが試料102と試料111の比較からわかる。

【0183】

実施例2

実施例1の乳剤B-1、B-7、B-8、B-9、B-10各々の調製方法に対して本発明の一般式(III)の化合物である1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールおよび1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールの添加量を各々ハロゲン化銀1モル当たり 0.75×10^{-4} モルに変更したことのみに異なる乳剤を調製し、得られた乳剤を各々B-21、B-27、B-28、B-29、B-30とした。

また、実施例1の乳剤B-1、B-7、B-8、B-9、B-10各々の調製方法に対して本発明の一般式(III)の化合物である1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールおよび1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールの添加量を各々ハロゲン化銀1モル当たり 3.6×10^{-4} モルに変更したことのみに異なる乳剤を調製し、得られた乳剤を各々B-31、B-37、B-38、B-39、B-40とした。

実施例1の試料に対して第一層の乳剤を表3に示すように変更したことのみに異なる試料を作成し実施例1同様圧力増感筋の評価を行った。ここで、感光材料の製造直後および保存後の圧力増感筋を評価するために、評価は塗布後25℃一週間

保存後の試料、および塗布後 2 5℃一週間後さらに 4 0℃二週間後保存した後の試料各々について行った。結果を表 3 に示した。

【0 1 8 4】

表 3 から、一般式 (III) で表される化合物の添加量が本発明の好ましい範囲(ハロゲン化銀 1 モルあたりの添加量を M(モル)、ハロゲン化銀粒子の体積荷重平均球相当直径を $1 (\mu m)$ とした場合に、 $1.0 \times 10^{-4} < M \cdot 1 < 2.5 \times 10^{-4}$)である本発明の試料は、圧力増感筋の改良効果が塗布後 2 5℃一週間保存後の試料、および塗布後 2 5℃一週間後の試料いずれも良好であることがわかる。一方、一般式 (III) で表される化合物の量が本発明の好ましい範囲よりも多い試料は塗布後 2 5℃一週間保存後の試料において改良効果が若干目減りしていることがわかる。また、一般式 (III) で表される化合物の量が本発明の好ましい範囲よりも少ない試料は塗布後 2 5℃一週間保存後の試料においては改良効果が良好であるが、さらに 4 0℃二週間保存した後に、その効果が若干目減りしていることがわかる。従って一般式 (III) で表される化合物は本発明の好ましい範囲の量添加することが望ましいことが表 3 から分かる。

【0 1 8 5】

【表 3】

表 3

試料	乳剤	一般式(Ⅲ)の化合物 添加量	一般式(Ⅲ)の化合物添加量 × 体積荷重平均球相当直径 ($\times 10^{-4}\text{mol/molAg}$)	圧力増感筋レベル		本願との関係
				塗布後25°C1W後	塗布後25°C1W +40°C2W後	
101	B-1	$3.6 \times 10^{-4}\text{mol/molAg}$	3.6	1.6	1.1	比較例
107	B-7	"	"	4.2	4.1	本発明
108	B-8	"	"	4.0	4.1	本発明
109	B-9	"	"	4.0	4.1	本発明
110	B-10	"	"	4.2	4.3	本発明
111	B-21	$1.5 \times 10^{-4}\text{mol/molAg}$	1.5	1.4	1.2	比較例
117	B-27	"	"	4.4	3.2	本発明
118	B-28	"	"	4.2	3.1	本発明
119	B-29	"	"	3.9	3.0	本発明
120	B-30	"	"	4.1	3.2	本発明
121	B-31	$7.2 \times 10^{-4}\text{mol/molAg}$	7.2	1.1	1.1	比較例
127	B-37	"	"	2.8	2.9	本発明
128	B-38	"	"	2.8	2.8	本発明
129	B-39	"	"	3.0	2.8	本発明
130	B-40	"	"	3.1	3.0	本発明

【0186】

実施例 3

(乳剤 B-H1 の調製)

攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、体積荷重平均球相当直径 $0.53 \mu\text{m}$ 、変動係数 10% の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が 50% の時点から 80% の時点にかけて、 $\text{Cs}_2[\text{OsCl}_5(\text{NO})]$ を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Os 量が 2×10^{-9} モルになる量添加し、更に硝酸銀の添加が 80% の時点から 90% の時点にかけて、臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 2 モル%）および $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ を添加した。また硝酸銀の添加が 83% の時点から 88% の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムと増感色素 A および増感色素 B を添加し、増感剤としてチオグルコース金を用い最適になるように熟成した。更に本発明の一般式 (III) で表される化合物である 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールおよび 1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀 1 モルあたり各々 1.8×10^{-4} モル添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 B-H1 とした。

【0187】

（乳剤 B-L1 の調製）

攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、体積荷重平均球相当直径 $0.43 \mu\text{m}$ 、変動係数 10% の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が 50% の時点から 80% の時点にかけて、 $\text{Cs}_2[\text{OsCl}_5(\text{NO})]$ を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Os 量が 5×10^{-9} モルになる量添加し、更に硝酸銀の添加が 80% の時点から 90% の時点にかけて、臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 2 モル%）および $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ を添加した。また硝酸銀の添加が 83% の時点から 88% の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムと増感色素 A および増感色素 B を添加し、増感剤としてチオグルコース金を用い最適になるように熟成した。更に本発明の一般式 (III) で表される化合物である 1-フェニル-5-メルカ

プトテトラゾールおよび 1 - (5 - メチルウレイドフェニル) - 5 - メルカプトテトラゾールを各々ハロゲン化銀 1 モルあたり 2.3×10^{-4} モル添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤 B - L 1 とした。

【 0 1 8 8 】

(乳剤 B - H 2 の調製)

前記乳剤 B - H 1 の調製方法に対し、硝酸銀の添加が 9 0 % 終了した時点で沃化カリウム (出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 0. 2 3 モル %) を添加し、更に硝酸銀の添加が 9 2 % の時点から 9 8 % の時点にかけて、 $K_2 [Ir (5 - methylthiazole) Cl_5]$ を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が 2×10^{-7} モルになる量を添加した事のみ異なる乳剤を調製し、得られた乳剤を乳剤 B - H 2 とした。

【 0 1 8 9 】

(乳剤 B - L 2 の調製)

前記乳剤 B - L 1 の調製方法に対し、硝酸銀の添加が 9 0 % 終了した時点で沃化カリウム (出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 0. 2 3 モル %) を添加し、更に硝酸銀の添加が 9 2 % の時点から 9 8 % の時点にかけて、 $K_2 [Ir (5 - methylthiazole) Cl_5]$ を出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり Ir 量が 5×10^{-7} モルになる量を添加した事のみ異なる乳剤を調製し、得られた乳剤を乳剤 B - L 2 とした。

【 0 1 9 0 】

(乳剤 G - H 1 の調製)

攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径 $0.38 \mu m$ 、変動係数 1 0 % の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が 8 0 % の時点から 9 0 % の時点にかけて、 $K_4 [Ru (CN)_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が 8 0 % の時点から 1 0 0 % の時点にかけて、臭化カリウム (出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 3 モル %) を添加した。硝酸銀の添加が 8 3 % の時点から 8 8 % の時点にかけて、 $K_2 [Ir Cl_6]$ を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを添加し、増感剤として硫化

金コロイド分散物を用い最適になるように熟成した。更に増感色素D、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールおよび臭化カリウムを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤G-H 1とした。

【0191】

(乳剤G-L 1の調製)

攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径 $0.28\mu\text{m}$ 、変動係数10%の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、 $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が80%の時点から100%の時点にかけて、臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり3モル%）を添加した。硝酸銀の添加が83%の時点から88%の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを添加し、増感剤として硫化金コロイド分散物を用い最適になるように熟成した。更に増感色素D、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールおよび臭化カリウムを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤G-L 1とした。

【0192】

(乳剤R-H 1の調製)

攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径 $0.38\mu\text{m}$ 、変動係数10%の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、 $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が80%の時点から100%の時点にかけて、臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり3モル%）を添加した。硝酸銀の添加が83%の時点から88%の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを添加し、硫黄増感剤としてチオ硫酸ナトリウム5水和物と金増感剤としてビス(1,4,5-トリメチル-

1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオラート) オーレート (I) テトラフルオロボレートを用い最適になるように熟成した。更に増感色素H、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、化合物Iおよび臭化カリウムを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤R-H1とした。

【0193】

(乳剤R-L1の調製)

攪拌したゼラチン水溶液中に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する定法で、球相当径 $0.28\mu\text{m}$ 、変動係数10%の立方体高塩化銀乳剤を調製した。但し、硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、 $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が80%の時点から100%の時点にかけて、臭化カリウム(出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり3モル%)を添加した。硝酸銀の添加が83%の時点から88%の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ を添加した。得られた乳剤に脱塩処理を施した後、ゼラチンを加え再分散した。この乳剤にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを添加し、硫黄増感剤としてチオ硫酸ナトリウム5水和物と金増感剤としてビス(1, 4, 5-トリメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオラート)オーレート(I)テトラフルオロボレートを用い最適になるように熟成した。更に増感色素H、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、化合物Iおよび臭化カリウムを添加した。このようにして得られた乳剤を、乳剤R-L1とした。

【0194】

以上の乳剤を用いて下記の試料を作製した。

第一層(青感性乳剤層)

乳剤B-H1	0.07
乳剤B-L1	0.07
ゼラチン	0.75
イエローカプラー(E x Y-2)	0.34
色像安定剤(C p d-1)	0.04

色像安定剤 (C p d - 2)	0 . 0 2
色像安定剤 (C p d - 3)	0 . 0 4
色像安定剤 (C p d - 8)	0 . 0 1
溶媒 (S o l v - 1)	0 . 1 3

【 0 1 9 5 】

第二層 (混色防止層)

ゼラチン	0 . 6 0
混色防止剤 (C p d - 1 9)	0 . 0 9
色像安定剤 (C p d - 5)	0 . 0 0 7
色像安定剤 (C p d - 7)	0 . 0 0 7
紫外線吸収剤 (U V - C)	0 . 0 5
溶媒 (S o l v - 5)	0 . 1 1

【 0 1 9 6 】

第三層 (緑感性乳剤層)

乳剤 G - H 1	0 . 0 6
乳剤 G - L 1	0 . 0 6
ゼラチン	0 . 7 3
マゼンタカップラー (E x M)	0 . 1 5
紫外線吸収剤 (U V - A)	0 . 0 5
色像安定剤 (C p d - 2)	0 . 0 2
色像安定剤 (C p d - 7)	0 . 0 0 8
色像安定剤 (C p d - 8)	0 . 0 7
色像安定剤 (C p d - 9)	0 . 0 3
色像安定剤 (C p d - 1 0)	0 . 0 0 9
色像安定剤 (C p d - 1 1)	0 . 0 0 0 1
溶媒 (S o l v - 3)	0 . 0 6
溶媒 (S o l v - 4)	0 . 1 1
溶媒 (S o l v - 5)	0 . 0 6

【 0 1 9 7 】

第四層（混色防止層）

ゼラチン	0. 4 8
混色防止層（C p d - 4）	0. 0 7
色像安定剤（C p d - 5）	0. 0 0 6
色像安定剤（C p d - 7）	0. 0 0 6
紫外線吸収剤（U V - C）	0. 0 4
溶媒（S o l v - 5）	0. 0 9

【0 1 9 8】

第五層（赤感性乳剤層）

乳剤 R - H 1	0. 0 5
乳剤 R - L 1	0. 0 5
ゼラチン	0. 5 9
シアンカプラー（E x C - 2）	0. 1 3
シアンカプラー（E x C - 3）	0. 0 3
色像安定剤（C p d - 7）	0. 0 1
色像安定剤（C p d - 9）	0. 0 4
色像安定剤（C p d - 1 5）	0. 1 9
色像安定剤（C p d - 1 8）	0. 0 4
紫外線吸収剤（U V - 7）	0. 0 2
溶媒（S o l v - 5）	0. 0 9

【0 1 9 9】

第六層（紫外線吸収層）

ゼラチン	0. 3 2
紫外線吸収剤（U V - C）	0. 4 2
溶媒（S o l v - 7）	0. 0 8

第七層（保護層）

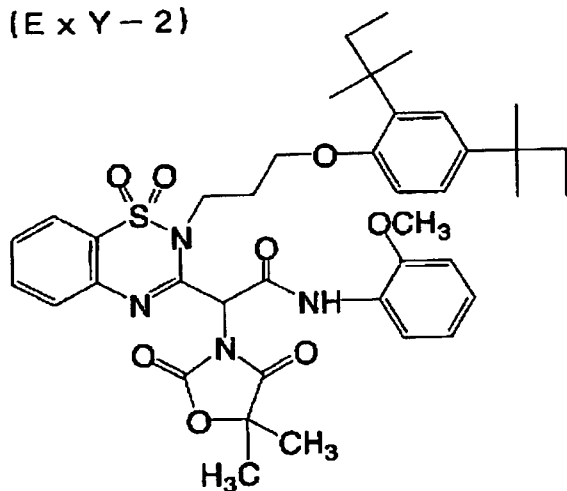
ゼラチン	0. 7 0
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 （変性度 1 7 %）	0. 0 4

流動パラフィン	0.01
界面活性剤 (C p d - 13)	0.01
ポリジメチルシロキサン	0.01
二酸化珪素	0.003

【0200】

【化25】

(E x Y - 2)



【0201】

以上のようにして得られた試料を、試料201とした。試料201とは乳剤B-H1、B-L1を、それぞれ乳剤B-H2、B-L2に変更した試料を作成し、試料202とした。

これらの試料の現像処理に関し、処理-Aよりさらに迅速短時間処理である下記の処理-Bに変更して行った。但し連続処理前の各処理組成は前記処理Aと同じである。

処理済み試料について、実施例1同様にイエローの圧力増感筋の評価を行ったところ、迅速処理であるにも係らず、この写真構成層においても本発明の試料202はイエローの圧力増感筋が少なく、本発明の効果が示された。

【0202】

(現像処理-B)

富士写真フイルム社製ミニラボプリンタープロセッサー フロンティア350を用いて、下記処理工程、処理組成にて、カラー現像槽液量の3倍量を補充する

まで連続処理を行った。この処理を処理Bと呼ぶ。なお、フロンティア350の搬送速度を39.3mm/秒に増大し、カラー現像及び漂白定着処理槽の処理ラックを改造した。更に、リンス処理槽及び処理ラックを、特開2002-55422号に記載のブレード搬送方式に改造し、液循環方向を下方向に変更し（例えば特願2001-147814号に記載の形態）、タンク底部にプリーツ状循環フィルターを装着した。

【0203】

<現像処理B>

処理工程	温度	時間	補充量
カラー現像	45.0℃	16秒	45ml/m ²
漂白定着	40.0℃	16秒	A剤 17.5ml/m ² B剤 17.5ml/m ²
リンス(1)	40.0℃	5秒	—
リンス(2)	40.0℃	3秒	—
リンス(3)	40.0℃	3秒	—
リンス(4)	40.0℃	5秒	175ml/m ²
乾燥	80℃	16秒	

処理組成は、実施例3のものと同じ

【0204】

【発明の効果】

0.05～1モル%の沃化銀を含有する、又は特定構造のIrハロ錯塩を含有する本発明の高塩化銀型ハロゲン化銀感光材料を、シート状として高速搬送しつつ27秒以内の短時間で発色現像を行なう本発明のカラー画像形成方法によれば、高温迅速処理にも係らず、かぶりが抑制され、露光後の圧力増感筋が改善されて、良好な画質のカラー写真画像が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料をシート形態で露光し、高速搬送しつつ高温短時間現像を行う（例えば 4 3℃以上 6 0℃以下の発色現像液中を 2 7. 8 mm/秒以上、1 0 0 mm/秒の線速度にて 2 7 秒以下の発色現像時間で処理する）際に発現する処理済み感光材料の圧力増感筋を低減させる方法を提供すること。

【解決手段】 乳剤層がハロゲン化銀 1 モルあたり 0. 0 5 ~ 1 モル%の沃化銀又は特定構造の Ir ハロ錯塩を含有する高塩化銀型ハロゲン化銀粒子を含むハロゲン化銀カラー写真感光材料、及び該感光材料を高速シート搬送方式で高温迅速処理するカラー画像形成方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 1 2 6 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社